

doi:10.3799/dqkx.2014.068

大宝山多金属矿区土壤—植被稀土元素生物地球化学特征

王娟¹, 王正海^{1,2*}, 耿欣¹, 何凤萍¹, 祖玉川¹, 王磊¹

1. 中山大学地球科学系, 广东广州 510275
2. 广东省地质过程与矿产资源探查重点实验室, 广东广州 510275

摘要: 为研究采矿对土壤—植被 REE 生物地球化学特征的影响, 采集大宝山多金属矿区及背景区土壤及优势植物芒萁、马尾松叶片, 测量 REE 含量. 对比分析样品中 REE 分布模式、 Σ REE、 δ Eu、 δ Ce 及四重效应等地球化学特征. 结果表明: 受采矿活动影响, 矿区土壤 REE 含量均值达 284.99 mg/kg, 显著高于背景区, 且表土层 REE 含量明显高于心土层; 相对于背景区, 矿区土壤和植被轻重稀土分馏更弱; 研究区土壤和植被都为 Eu 亏损, 大都为 Ce 富集, 马尾松与土壤 REE 含量呈正相关, REE 富集植物芒萁在背景区富集系数反而更高; 矿区环境抑制植物对 REE 正常的迁移和分异, 对植被生长不利, 植被 REE 分布分异特征是其对生长环境的反映和适应.

关键词: 稀土元素; 土壤—植被系统; 分布; 分异; 大宝山; 地球化学.

中图分类号: P593 **文章编号:** 1000-2383(2014)06-0733-08 **收稿日期:** 2013-11-13

REE Biogeochemistry of Soil-Vegetation System in Dabaoshan Polymetallic Mine

Wang Juan¹, Wang Zhenghai^{1,2*}, Geng Xin¹, He Fengping¹, Zu Yuchuan¹, Wang Lei¹

1. Department of Earth Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China
2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Geological Processes & Mineral Resources, Guangzhou 510275, China

Abstract: REE biogeochemistry is important in understanding the occurrence, migration and fractionation of REE and its ecologically environmental effects. In order to explore the REE biogeochemistry of soil-vegetation system in mining affected region, Dabaoshan mine, a typical polymetallic mine, was chosen as a study area. Soils and leaves of dominant *Dicranopteris Pedata* and *Pinus massoniana*, from and outside the mine, were collected. Then REE contents were measured by using the ICP-MS. REE distribution patterns, Σ REE, δ Eu and δ Ce were analyzed. Results show that mining area, with the mean Σ REE 284.99 mg/kg, has significantly higher REE contents than outside areas. In addition, REE contents in epipedon are much higher than those in subsoil due to the effects of mining activity. What's more, the fractional degree of HREE and LREE of both soil and plant is much weaker in mining area compared with that outside the mine. The soils and plants collected are all characterized by Eu deficiency and Ce enrichment. And the accumulator *Dicranopteris Pedata* has lower REE enrichment coefficient than *Pinus massoniana* by the presence of heavy metal. Therefore, the mining environment has negative effect on the normal migration and fractionation of REE in soil-vegetation system and growth of plants.

Key words: rare earth elements; soil-vegetation system; distribution; fractionation; Dabaoshan; geochemistry.

稀土元素由镧族及与镧族性质相似的钇、铥等 17 种元素组成, 因化学性质相似, 通常共生于自然界中, 并作为化学示踪剂在地学领域得到广泛应用 (Henderson, 1984). 近年来, 稀土元素在土壤—植

基金项目: 国家自然科学基金(No. 41072247).
作者简介: 王娟(1989—), 女, 在读研究生, 主要从事国土资源环境遥感方面的研究工作. E-mail: shijuan1919@sina.com
* 通讯作者: 王正海, E-mail: wzhengh@mail.sysu.edu.cn

被系统中的含量分布、迁移累积及其生态环境效应引起了广泛的研究(Fu and Tasuku, 2000; Fu *et al.*, 2001; 王立军等, 2006; 丁士明等, 2006). 但针对矿山的植被修复(魏正贵等, 2001; 苗莉等, 2008; 肖珊珊等, 2013). 采矿活动把地下深部的物质带到地表, 改变原来矿产的赋存条件和地球化学环境背景, 导致矿山地球化学环境污染问题(邢宁等, 2011), 大量研究表明金属矿山周边的土壤和植被都存在严重的重金属污染(廖国礼等, 2004; 刘敬勇等, 2006; 李泽琴等, 2008; 徐水太和饶运章, 2010). 但金属矿山这一特殊环境土壤—植被系统稀土元素的赋存和分布特征尚且未知.

大宝山是特大型多金属矿山, 矿床主要由铁矿床、铜硫矿床、铅锌矿床和钼矿床组成, 并伴生有钨、铋、钼、金和银等有色金属矿和多种毒害元素(葛朝华和韩发, 1987). 40 多年的采选过程给大宝山带来了严峻的环境问题, 矿区土壤存在严重的 Cu 污染, 而 Cd、Pb、Zn、As 和 Hg 等元素也有不同程度的超标, 同时采矿活动给下游土壤造成了严重的 Cd、Cu、Pb、Zn 污染(杨振和胡明安, 2006; 许超等, 2007).

本文以大宝山为研究区, 以当地优势乔木物种马尾松和蕨类芒萁为研究对象, 分别在矿区和背景区采样, 同时采集 2 种植物的新叶和老叶以及土壤表土层(a)、心土层(b), 利用 ICP-MS 测量稀土元素含量, 利用稀土元素相关理论及 ΣREE 、 δEu 、 δCe 和四重效应值等相关重要参数, 分别对 2 个地区土壤和 2 种植物叶片稀土元素含量、分异特征进行对比分析, 同时通过吸收系数研究土壤到植被过程中稀土元素吸收富集效益, 探索采矿活动作用下土壤—植被系统中稀土元素的迁移特征.

1 材料与方法

1.1 样品采集

大宝山矿位于粤北山区, 地处韶关曲江、翁源两县交界处, 山系呈南北走向, 北高南低. 矿区内表层岩石风化强烈, 地带性土壤类型为红壤, 随海拔高度增加逐渐演替为山地黄壤. 采矿活动影响地段, 由于所含金属硫化物发生氧化而发育为酸性硫酸盐土. 长期采矿使采场周边原生植被被破坏殆尽, 局部有自然生长的五节芒、芒萁等草灌植物及矿区土地复垦种植的人工植被, 其余基本裸露. 背景区植被覆盖

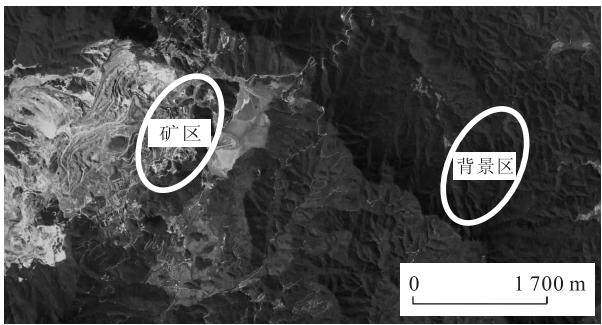


图 1 研究区植被及采样分布
Fig. 1 Plants in study area and sampling area

较好, 具有较好的植被多样性, 植被长势较好(图 1). 采样于 2012 年 7 月进行, 分别在矿区和背景区各采集一个完整土壤剖面, 并在周边设置 3~4 个植被采点, 求取平均值. 采样时选取长势较为一致的植被. 为了分析叶片成熟度对结果的影响, 分别对新老叶进行采集, 以枝顶端的嫩叶为新叶, 以相对成熟的叶片为老叶. 同时采集土壤样品, 每个点都挖取土壤的 a 层(0~15 cm)和 b 层(15~40 cm). 采集所有样品分装于聚乙烯自封样品袋中, 密封, 贴上标签, 并记录编号、地点等相应信息以备室内化学含量分析.

1.2 样品处理与分析

样品预处理: 土壤置烘箱内 60 ℃ 烘干, 用玛瑙研钵体磨细; 植物叶片, 先自来水清洗表面尘土, 再去离子水洗净, 烘箱内 60 ℃ 烘干, 用玛瑙研钵磨碎后过 60 目的尼龙筛, 分装于聚乙烯自封样品袋中以备用. 样品测试: 称量取 50 mg 的样品, 加入 HF、HNO₃ 各 1 mL, 烘箱中 190 ℃ 消解 48 h, 电热板加热去除 HF 后再次用 HNO₃ 进行溶解, 最终定容到 100 g. 利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定溶液中稀土元素含量, 实验过程以 In 元素作为内标进行校正.

1.3 方法

自然界中 Pm 的含量普遍偏低, 因采集样品中 Pm 含量太低而无法准确测量, 研究中将其去除, 因此, 本研究分析的稀土元素有 La~Lu+Y, 共 15 个. 植被中稀土元素分布和分异表征主要有:

(1) 稀土元素球粒陨石标准化图解(Boyton, 1984). 稀土元素球粒陨石标准化值是样品中各个稀土元素的量分别与球粒陨石中相对应的各个稀土元素的量的比值. 球粒陨石标准化后, 使在稀土元素作图时消除奇偶效应. 以稀土元素球粒陨石标准化值为纵坐标, 以原子序数为横坐标即为稀土元素球粒

陨石标准化图解,或稀土元素分布模式。

(2)主要参数. 稀土元素总量: $\sum \text{REE} = \sum \text{La} \sim \text{Lu} + \text{Y}$, 即镧系元素加钇的总和; 轻重稀土分馏 $\sum \text{Ce} / \sum \text{Y} (\sum \text{LREE} / \sum \text{HREE})$, 轻稀土元素指 $\text{La} \sim \text{Eu}$, 重稀土元素为 $\text{Gd} \sim \text{Lu} + \text{Y}$; 大于 1 说明富集轻稀土, 反之, 重稀土相对富集; Eu 和 Ce 的异常, $\delta \text{Eu} = \text{Eu}_\text{N} / 2 \times (\text{Nd}_\text{N} \times \text{Sm}_\text{N})$ 和 $\delta \text{Ce} = \text{Ce}_\text{N} / 2 \times (\text{La}_\text{N} \times \text{Pr}_\text{N})$, 大于 1 为正异常, 小于 1 为负异常. X_N 表示元素 X 球粒陨石标准化后的值. Eu / Sm 表示 Eu 和 Sm 的分异特征。

(3)四重效应. 其特点是: 稀土元素分布曲线可分为 4 个具类似形状的组分: (Ⅰ) $\text{La} \sim \text{Nd}$; (Ⅱ) $\text{Nd} \sim \text{Gd}$; (Ⅲ) $\text{Gd} \sim \text{Ho}$; (Ⅳ) $\text{Ho} \sim \text{Lu}$, 各四元素组成相似的凹或凸形曲线的现象, 故称四重效应. 自然界中存在 2 种类型的四重效应: 呈凹形为“W”型, 凸形为“M”型. 四重效应 T 值定量描述如下 (Irber, 1999; Monecke *et al.*, 2002; 丁士明等, 2006):

$$t_i = \sqrt{\frac{X_{\text{Bi}} X_{\text{Ci}}}{X_{\text{Ai}} X_{\text{Di}}}} \quad (1)$$

$X_{\text{Ai}}, X_{\text{Bi}}, X_{\text{Ci}}$ 和 X_{Di} 分别代表每一组分 1 到 4 号元素含量. 总的四重效应值 T 为:

$$T = (t_1 \times t_2 \times t_3 \times t_4)^{\frac{1}{4}} \quad (2)$$

四重效应类型以 T 值划分, $T > 1$ 时, 为“M”型; $T < 1$ 时, 为“W”型。

(4)生物吸收系数 (The Biological Absorption Coefficient, BAC) (Fortescue, 1980):

$$\text{BAC} = \frac{\text{REE}_\text{p}}{\text{REE}_\text{s}} \quad (3)$$

REE_p 和 REE_s 分别代表植被成熟叶片中稀土元素含量和土壤稀土元素平均含量。

2 分析

2.1 土壤稀土元素分布

大宝山地区土壤稀土元素总含量较高, 均值达到了 284.99 mg/kg, 远高于全国土壤稀土元素含量 187.7 mg/kg (魏复盛等, 1991). 这是由于大宝山地处亚热带温湿气候区高温多雨, 化学风化非常强烈, 土壤中常量元素大量淋失, 从而使相对难移动的稀土元素富集, 这也是我国稀土元素从南到北成阶梯状递减的主要因素 (王玉琦和孙景信, 1991). 此外, 研究区轻重稀土比 ($\sum \text{Eu} / \sum \text{Y}$) 均值为 11.41, 远高于全国土壤平均轻重稀土比 3.72 (魏复盛等, 1991), 轻重稀土分异强烈, 这是因为重稀土在淋溶

过程中相对较易淋失 (丁维新, 1995), 而大宝山地区淋溶作用强烈, 加强了轻重稀土的分异作用。

研究区内, 矿区与背景区土壤稀土元素球粒陨石分配模式相似 (图 2), 为右倾型, 且都服从 Oddo-Harkins 规律 (即原子序数为偶数的元素, 其丰度大于相邻的奇数元素丰度). 2 个地区不同土壤层面上 Eu / Sm 、 Sm / Nb 、 Gd / Eu (表 1) 的值都较为接近, Eu 表现为负异常, δEu 值集中在 0.45~0.53 之间. 两地土壤稀土元素分布模式及各参数相近, 推断两地的成土母岩类型相同。

矿区土壤稀土含量强烈富集, 矿区 a 层高达 446.62 mg/kg, b 层为 311.35 mg/kg, 土壤剖面表现为 a 层稀土总含量更高, 具表聚特征. 背景区土壤稀土元素的含量较低, 土壤 a、b 两层稀土元素含量分别为 176.5 mg/kg、205.5 mg/kg, 差异较小. 两地各层土壤均表现为 LREE 相对富集, LREE 与 HREE 发生分异, 且 b 层大于 a 层. 背景区 $\sum \text{Eu} / \sum \text{Y}$ 较大, 约是矿区的两倍, 轻重稀土分异更加显著. 矿区和背景区土壤稀土元素 Ce 大量富集, 占总稀土含量的 68%~86%, 都为显著正异常. 这与大多数风化壳的特征一致 (Banfield and Eggleton, 1989; Braun *et al.*, 1993), 土壤中 Ce^{3+} 易氧化成 Ce^{4+} , 被风化壳上层粘土矿物等细颗粒物质吸附而相对富集, 从而在上部沉淀分异 (王玉琦和孙景信, 1991). 相同地区剖面 Ce 异常程度差别不大, 背景区比矿区呈现出更强的 Ce 正异常. 苗莉等 (2008) 研究数据显示某金矿矿区土壤稀土含量高于背景区, 和本研究结果一致. 土壤稀土元素的分布分异特征和土壤的理化性质密切相关, 矿区土壤长期受采矿活动影响, 植被覆盖和自然风化形成的坡度遭到破坏, 下层岩石和土壤的搅动同时改变了原始的元素分布, 且土壤的酸碱特性及淋溶条件都受到了不同程度的影响, 土壤稀土元素分布分异也受到了影响。

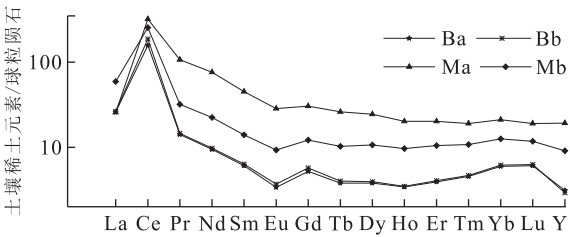


图 2 土壤稀土元素分布模式
Fig. 2 REE distribution pattern of soils

表 1 土壤 REE 含量及相关参数

Table 1 The concentration REE in soils and key REE parameters

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
Ba	8.29	147.80	1.70	5.67	1.22	0.25	1.61	0.19	1.18	0.25	0.82	0.15
Bb	8.43	176.40	1.74	5.85	1.27	0.27	1.77	0.20	1.22	0.25	0.85	0.15
Ma	8.22	302.00	12.82	45.60	8.99	2.08	9.41	1.30	7.58	1.48	4.24	0.63
Mb	18.95	240.20	3.83	13.46	2.79	0.68	3.76	0.51	3.30	0.71	2.21	0.36
	Yb	Lu	Y	ΣEu	ΣY	ΣREE	ΣEu/ΣY	δEu	δCe	Eu/Sm	Sm/Nb	Gd/Eu
Ba	1.13	0.19	6.10	164.92	11.62	176.54	14.20	0.45	8.22	0.20	0.21	6.53
Bb	1.18	0.19	5.70	193.95	11.51	205.46	16.85	0.47	9.60	0.21	0.22	6.57
Ma	4.01	0.59	37.69	379.70	66.92	446.62	5.67	0.49	6.13	0.23	0.20	4.53
Mb	2.38	0.36	17.86	279.91	31.44	311.35	8.90	0.53	5.88	0.24	0.21	5.54

注: B 背景区; M 矿区; P. 马尾松; D. 芒萁; N. 新叶; O. 老叶; a. a 层土壤; b. b 层土壤; 含量单位为 mg/kg; 与文中和其他图表中简写统一。

表 2 植被稀土元素相关参数

Table 2 Key REE parameters in vegetation

	马尾松				芒萁			
	BN	BO	MN	MO	BN	BO	MN	MO
La	0.071	0.182	0.129	0.779	38.08	222.28	159.63	153.83
Ce	0.405	1.377	0.181	1.768	345.27	2 387.77	309.06	565.83
Pr	0.015	0.039	0.029	0.189	19.51	112.54	110.21	108.78
Nd	0.054	0.140	0.103	0.707	13.23	76.23	83.64	83.11
Sm	0.008	0.023	0.017	0.117	5.82	33.73	37.75	38.19
Eu	0.002	0.006	0.003	0.024	2.79	15.35	17.24	17.44
Gd	0.009	0.028	0.014	0.123	6.00	39.82	19.19	21.03
Tb	0.001	0.003	0.001	0.016	2.74	15.09	9.84	9.90
Dy	0.004	0.016	0.008	0.089	1.45	8.27	5.13	4.91
Ho	0.001	0.004	0.001	0.017	1.19	5.93	3.02	2.86
Er	0.002	0.011	0.004	0.047	1.01	5.62	2.79	2.67
Tm	0.001	0.002	0.000	0.007	1.21	4.52	1.50	1.40
Yb	0.002	0.011	0.003	0.043	0.81	4.29	1.30	1.23
Lu	0.001	0.002	0.001	0.006	1.05	3.34	0.79	0.77
Y	0.020	0.108	0.039	0.462	1.02	5.66	2.37	2.17
ΣCe	0.562	1.794	0.474	3.706	424.69	2 847.90	717.53	967.19
ΣY	0.038	0.183	0.072	0.809	16.48	92.54	45.93	46.94
δEu	0.632	0.347	0.509	0.386	1.61	0.26	2.47	0.25
Eu/Sm	5.833	5.091	5.125	5.206	0.48	0.46	0.46	0.46
ΣCe/ΣY	14.693	9.827	6.597	4.579	25.77	30.77	15.62	20.60
δCe	2.590	6.310	0.470	9.821	2.64	5.72	0.41	10.73
ΣREE	0.600	1.976	0.546	4.515	441.17	2 940.44	763.46	1 014.13
Sm/Nb	0.140	0.161	0.162	0.166	0.44	0.44	0.45	0.46
Gd/Eu	5.833	5.091	5.125	5.206	2.15	2.59	1.11	1.21

2.2 植被稀土元素分异特征

2.2.1 植被中稀土元素含量及分布模式 本研究中芒萁表现极强的富集稀土元素能力, ΣREE 都在 400 mg/kg 以上, 最高达到 2 940.44 mg/kg(表 2)。ΣEu/ΣY 很大, 均值在 20 以上, 轻重稀土分异异常强烈。马尾松稀土元素含量则小得多, 除了个别样品 Ce 含量大于 1 外, 其余的含量在 10⁻³~10⁻¹ 数量级之间, ΣREE 小于 5 g/kg。芒萁直接被确定为 4 种稀土元素超累积植物之一, 最高含量达 3 358 μg/

g(以灰分计)(洪法水等, 2001; 肖海清等, 2003; 王立丰, 2005; 魏正贵等, 2006), 表现出极强的积累稀土的能力, 是目前已知的稀土含量最高的植物(张智勇等, 2000)。马尾松则表现出对稀土较弱的富集特征, 苗莉等(2008)的研究中马尾松针叶中稀土的含量也在 0.8~5.0 mg/kg, 与本研究结果相符。

不同植被在同地区显示出较相近的稀土元素球粒陨石标准化分配模式, 都表现为右倾型, 锯齿状, 具较明显的 Oddo-Harkins 特征(图 3)。老叶中, 不

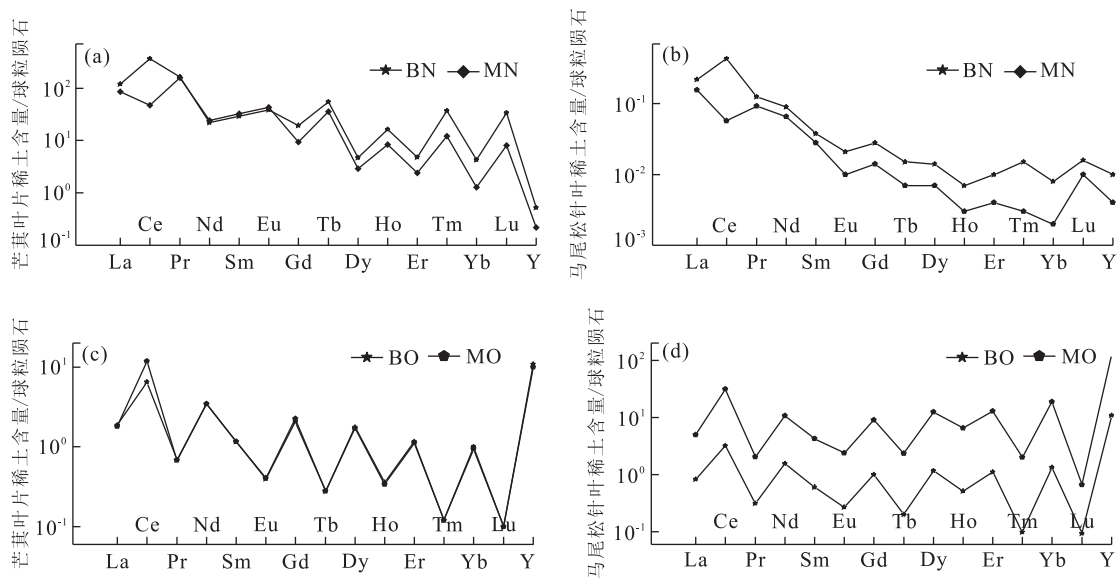


图 3 植物 REE 分布模式
Fig. 3 REE distribution patterns of vegetation

同地区同种植被分布模式显著一致;新叶中,同种植被不同地区分布模式有所差异,在同一地区不同物种则呈现出相似分布模式.背景区中芒萁老叶显著高于新叶,矿区芒萁新老叶含量差异则较为微弱,2 个采样区的马尾松都显示出老叶稀土元素丰度显著高于新叶的特征,与魏正贵等(2006)的结论吻合.

马尾松针叶都为 Eu 亏损,其中老叶亏损更为严重,不同地区相同生长期中的马尾松针叶 Eu 亏损程度相差不大.芒萁老叶也具有相似特征,老叶表现显著 Eu 亏损,而新叶为明显 Eu 富集.这说明土壤环境的改变,对植被叶片 Eu 异常特征影响不大,特别对成熟叶片影响更小.另外,马尾松背景区新叶、背景区老叶、矿区新叶、矿区老叶和芒萁背景区新叶、背景区老叶、矿区新叶、矿区老叶中 δCe 分别为 2.59、6.31、0.47、9.82 和 2.64、5.72、0.41、10.73.2 种植被叶片在相同地区及相同生长期都具有相近 Ce 异常特征,老叶都表现为正异常,背景区新叶也表现为富集,但异常程度小于老叶,矿区新叶为强烈亏损. Eu/Sm 、 Sm/Nb 、 Gd/Eu 与叶片的成熟程度相关性不大, Eu/Sm 以及 Sm/Nb 在同种植被的叶片中随环境变化也较为稳定.芒萁背景区 Gd/Eu 大于矿区.

2.1 节中显示,背景区土壤稀土含量显著低于矿区,而生长于背景区的芒萁叶片平均值和老叶稀土含量却显著高于生长在土壤 REE 含量高的矿区的芒萁,马尾松相反.土壤性质对芒萁新老叶的分异程度和稀土元素参数异常程度影响较大,背景区芒

萁老叶 REE 含量显著大于新叶,矿区新老叶 REE 含量差异较小,土壤稀土元素含量不高的背景区环境明显更有利于芒萁对稀土元素富集以及轻重稀土分馏,也更有利于 Ce 富集.背景区老叶中稀土元素含量低于矿区,马尾松与土壤中稀土元素含量呈一定的正相关,在矿区中具有更高的稀土元素含量是马尾松对当地环境胁迫的响应和适应.此外,马尾松 $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ 值背景区 $>$ 矿区,与芒萁表现出一致的特征,说明大宝山当地自然条件下植被更趋于对轻稀土的富集,而矿区环境影响了轻重稀土在植被中的分馏.背景区马尾松 Ce 为正异常,而矿区为 Ce 负异常,表现出完全不一致的特征(图 3).

2.2.2 植被稀土元素四重效益分析 据公式(1),第 2 个组分($\text{Pm} \sim \text{Gd}$)由于 Pm 缺失,其 t 值不能计算,故总的四重效应值 $T = (t_1 \times t_3 \times t_4) / 3$.由表 3,2 个地区土壤的 T 值差异较小,四重效应都表现为“W”型.马尾松背景区中的新叶表现为“M”型,老叶为“W”型,矿区新老叶都为“W”型.而不同地区和生长状况的芒萁表现相同的四重效应,都为“M”型.

2.2.3 稀土元素从土壤到植被中的分异 马尾松对稀土元素的吸收系数都很低,在 0.001~0.020 之间(图 4a),表明马尾松对稀土元素的富集作用很弱,其中对轻稀土和重稀土中 Lu 和 Y 的吸收作用明显大于对其他重稀土的吸收. La 和 Lu 在矿区的吸收作用显著大于在背景区的吸收,表明随着土壤中 La 和 Lu 含量的增加,马尾松对这 2 种元素的富集作用增强.而其他元素在不同土壤稀土元素含量

表 3 土壤和植被四重效应值
Table 3 REE tetrad effect in soils and plants

	土壤		马尾松				芒萁			
	B	M	BN	BO	MN	MO	BN	BO	MN	MO
t_1	0.81	0.80	1.26	1.45	0.63	0.78	3.66	3.98	1.60	2.19
t_3	1.25	1.08	0.85	0.70	0.78	0.81	0.74	0.73	0.93	0.90
t_4	0.68	0.69	1.15	0.65	0.58	0.66	1.13	1.00	1.03	1.03
T	0.65	0.68	1.08	0.87	0.66	0.75	1.45	1.42	1.15	1.27

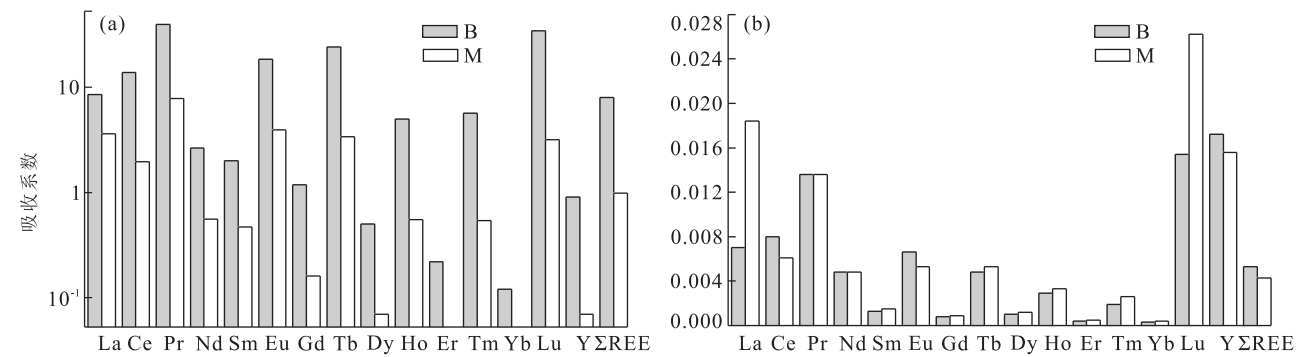


图 4 植被稀土元素吸收系数
Fig. 4 The BAC of REE by vegetation
a. 马尾松; b. 芒萁

下都保持相近的富集系数,背景区和采矿区总稀土元素吸收系数分别为 0.53%、0.43%,差异小,土壤和马尾松稀土元素含量保持较稳定的正相关关系。

稀土元素富集的植物芒萁吸收系数变化范围较大:在土壤稀土元素丰富的矿区,吸收系数最大为 7.84,最小仅为 0.01,分别是对 Pr 和 Yb 的吸收;在背景区中最大最小吸收系数也出自这 2 种元素,分别为 39.29 和 0.12。在稀土元素含量较小的背景区,芒萁对稀土元素的富集显著大于矿区(图 4b)。除 Ce 外,2 种植物对原子序数为偶数的元素的吸收都较小,类似“反 Oddo-Harkins 规律”,而对土壤含量较小的原子序数为基数的元素富集更强烈。

3 结论

(1)大宝山土壤 ΣREE 均值达 284.99 mg/kg,轻重稀土强烈分馏,淋溶作用强烈是重要因素。矿区与背景区土壤 REE 分布模式相似, Eu/Sm 、 Sm/Nb 、 Gd/Eu 、 δEu 相近,表现为 Ce 正异常,轻稀土富集,重稀土亏损,推断两地成土母岩类型相同。

(2)采矿区土壤稀土含量显著高于背景区,两地土壤 b 层轻重稀土分馏比更显著;矿区 a 层土壤稀土含量明显相对 b 层富集,背景区相反。背景区轻重

稀土分馏更强烈,具有更强的 Ce 正异常。采矿活动影响矿区土壤稀土元素分布,但机理尚待研究。

(3)芒萁强烈富集稀土元素,最大值高达 2 940.44 mg/kg,轻重稀土元素分馏显著,马尾松对稀土元素富集作用弱。土壤环境改变对植被分布模式改变、Eu 异常、 Eu/Sm 以及 Sm/Nb 影响不大。Ce 异常随种类改变差异性微弱,而和植被生长环境及叶片成熟度有密切关系,老叶 Ce 正异常更显著。

(4)背景区马尾松新叶、老叶四重效应不同,分别为“M”型和“W”型,矿区新老叶都为“W”型。而不同地区和生长状况的芒萁显示出相同的四重效应,都为“M”型。

(5)马尾松对稀土元素吸收系数较小,不属于稀土元素富集植物。背景区芒萁吸收系数对 Pr 近 40,对 ΣREE 近 10,矿区的吸收系数小得多,背景区土壤更有利于芒萁富集稀土,矿区环境抑制芒萁这一特征。

不同植被对土壤环境的变化表现出不同的稀土元素特征响应,植物稀土元素分布分异特征或可对环境进行指示,为矿山环境的研究增加新思路。

References
Banfield, J. F., Eggleton, R., 1989. Apatite Replacement and Rare Earth Mobilization, Fractionation and Fixation

- during Weathering. *Clays and Clay Minerals*, 37(2): 113—127.
- Boyton, W. V., 1984. Cosmochemistry of the Rare Earth Elements; Meteorite Studies. In: Henderson, P., ed, Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier, Amsterdam, 63—114.
- Braun, J. J., Pagel, M., Herbillon, A., 1993. Mobilization and Redistribution of REEs and Thorium in a Syenitic Lat-eritic Profile; A Mass Balance Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(18): 4419—4434. doi: 10. 1016/0016-7037(93)90492-F
- Ding, S. M., Liang, T., Yan, J. C., et al., 2006. Differentiation of Rare Earth Elements in Plants and Its Conceptual Model. *Science in China (Series C)*, 36(4): 312—319 (in Chinese).
- Ding, W. X., 1995. Research Trends on Rare Earth Element in Soil. *Chinese Journal of Rare Metals*, 19(4): 290—295 (in Chinese).
- Fortescue, A. C., 1980. Environmental Geochemistry. Spring Verlag, New York, 79—172.
- Fu, F. F., Tasuku, A., 2000. Distribution of Rare Earth Elements in Sea Weed; Implication of Two Different Sources of Rare Earth Elements and Silicon in Seaweed. *J. Phycol.*, 36(1): 62—70. doi:10. 1046/j. 1529-8817. 2000. 99022. x
- Fu, F. F., Tasuku, A., Sadayo, Y., et al., 2001. The Variation of REE (Rare Earth Elements) Patterns in Soil-Grown Plants: A New Proxy for the Source of Rare Earth Elements and Silicon Plants. *Plant Soil*, 235(1): 53—64. doi:10. 1023/A:1011837326556
- Ge, C. H., Han, F., 1987. The Geological and Geochemical Characteristics of the Exhalative and Sedimentary Origin of Dabaoshan Deposit of Guangdong. Chinese Science and Technology Press, Beijing (in Chinese).
- Henderson, P., 1984. About Rare Earth Elements. In: Henderson, P., ed., Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier, Amsterdam, 1—32.
- Hong, F. S., Wei, Z. G., Zhao, G. W., 2001. Studies of Bound Form on Rare Earths in a Natural Plant Fern *Dicranopteris Dichotoma* by Spectroscopy. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 22(11): 1790—1794 (in Chinese with English abstract).
- Irber, W., 1999. The Lanthanide Tetrad Effect and Its Correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Y/Ho and Zr/Hf of Evolving Peraluminous Granite Suites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3—4): 489—508. doi: 10. 1016/S0016-7037(99)00027-7
- Li, Z. Q., Hou, J. Y., Wang, J. Z., 2008. Potential Ecological Risk Assessment Model for Heavy Metal Contamination of Agricultural Soils in Mining Areas. *Advances in Earth Science*, 23(5): 509—516 (in Chinese with English abstract).
- Liao, G. L., Wu, C., Xie, Z. W., 2004. The Study about Heavy Metals Pollution in Lead-Zinc Mining Activities. *Journal of Hunan University of Science & Technology (Natural Science Edition)*, 19(4): 78—82 (in Chinese with English abstract).
- Liu, J. Y., Chang, X. Y., Tu, X. L., 2006. Review on Heavy Metal Pollution in Mine Exploitation. *Mineral Resources and Geology*, 20(6): 645—650 (in Chinese with English abstract).
- Miao, L., Xu, R. S., Ma, Y. L., et al., 2008. Characteristics of Distribution, Accumulation and Transportation of Rare Earth Elements in Soil-Plant System of the Hetai Goldfield. *Ecology and Environment*, 17(1): 350—356 (in Chinese with English abstract).
- Monecke, T., Kempe, U., Monecke, J., 2002. Tetrad Effect in Rare Earth Element Distribution Patterns; A Method of Quantification with Application to Rock and Mineral Samples from Granite-Related Metal Deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(7): 1185—1196. doi:10. 1016/S0016-7037(01)00849-3
- Wang, L. F., 2005. Studies on the Photo Synthetic Characterizations and Distributions of Rear Earth Elements in Fern *Dicranopteris Dichotoma* (Dissertation). Institute of Botany Chinese Academy of Sciences, Beijing, 111 (in Chinese with English abstract).
- Wang, L. J., Hu, A. T., Zhou, Q. S., et al., 2006. Accumulation and Fractionation of Rare Earth Elements in Soil-Rice System. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 24(1): 91—97 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y. Q., Sun, J. X., 1991. Concentration and Distribution of Rare Earth Elements (REEs) in the Soils of China. *Chinese Journal of Environmental Science*, 12(5): 51—54 (in Chinese with English abstract).
- Wei, F. S., Liu, T. L., Teng, E. J., et al., 1991. A Survey on the Backgnund Contents of Rare Earth Element in Chinese Soil. *Chinese Journal of Environmental Science*, 12(5): 78—82 (in Chinese with English abstract).
- Wei, Z. G., Yin, M., Zhang, X., et al., 2001. Distribution, Accumulation and Transportation of Rare Earth Elements in *Soil-Dicranopteris Linearis* System at South Jiangxi. *Acta Ecologica Sinica*, 21(6): 900—906 (in Chinese with English abstract).
- Wei, Z. G., Zhang, H. J., Li, H. X., et al., 2006. Research Trends on Rare Earth Element Hyperaccumulator. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 24(1): 1—

- 11 (in Chinese with English abstract).
- Xiao, H. Q., Zhang, Z. Y., Li, F. L., et al., 2003. Study on Contents and Distributions Characteristics of REE in Fern by NAA. *Nuclear Techniques*, 26(6): 420—424 (in Chinese with English abstract).
- Xiao, S. S., Li, Y. B., Peng, X. J., et al., 2013. Detected of Five Heavy Metals Content in Kinds of Preponderant Plants in Dinnan Abandoned Rare Earth Mining Area. *Guangdong Trace Elements Science*, 20(7): 6—10 (in Chinese with English abstract).
- Xing, N., Wu, P. X., Li, Y. Y., et al., 2011. Analysis of Chemical Forms and Potential Mobility Ability of Heavy Metals in Tailings from Dabaoshan Mine. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 5(6): 1370—1374 (in Chinese with English abstract).
- Xu, C., Xia, B. C., Qin, J. Q., et al., 2007. Analysis and Evaluation on Heavy Metal Contamination in Paddy Soils in the Lower Stream of Dabaoshan Area, Guangdong. *Journal of Agro-Environment Science*, 26(Suppl.): 549—553 (in Chinese with English abstract).
- Xu, S. T., Rao, Y. Z., 2010. Evaluation and Research Progress of Heavy Metal Pollution in Mine Exploitation. *Copper Engineering*, (4): 5—9 (in Chinese with English abstract).
- Yang, Z., Hu, M. A., 2006. Environment Investigation of Heavy Metal Pollution from Mining in Dabaoshan. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 18(6): 21—24 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z. Y., Li, F. L., Wang, Y. Q., et al., 2002. Fractionation of Rare Earth Elements in Plant-Soil System. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 20(1): 94—96 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z. Y., Wang, Y. Q., Sun, J. X., et al., 2000. Chemical Species of Rare Earth Elements in RE Hyperaccumulator *Dicranopteris Dichotoma*. *Chinese Rare Earths*, 21(3): 42—45, 58 (in Chinese with English abstract).
- 1790—1794.
- 李泽琴, 侯佳渝, 王奖臻, 2008. 矿山环境土壤重金属污染潜在生态风险评价模型探讨. *地球科学进展*, 23(5): 509—516.
- 廖国礼, 吴超, 谢正文, 2004. 铅锌矿山环境土壤重金属污染评价研究. *湖南科技大学学报(自然科学版)*, 19(4): 78—82.
- 刘敬勇, 常向阳, 涂湘林, 2006. 矿山开发过程中重金属污染研究综述. *矿产与地质*, 20(6): 645—650.
- 苗莉, 徐瑞松, 马跃良, 等, 2008. 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. *生态环境*, 17(1): 350—356.
- 王立丰, 2005. 蕨类植物铁芒萁(*Dicranopteris dichotoma*)体内稀土元素的分布及其光合特性的研究(博士学位论文). 中国科学院研究生院(植物研究所), 111.
- 王立军, 胡霭堂, 周权锁, 等, 2006. 稀土元素在土壤—水稻体系中的迁移与吸收累积特征. *中国稀土学报*, 24(1): 91—97.
- 王玉琦, 孙景信, 1991. 土壤中稀土元素的含量和分布. *环境科学*, 12(5): 51—54.
- 魏复盛, 刘廷良, 滕恩江, 等, 1991. 我国土壤中稀土元素背景值特征. *环境科学*, 12(5): 78—82.
- 魏正贵, 尹明, 张巽, 等, 2001. 稀土元素在赣南非稀土矿区和不同稀土矿区土壤—铁芒萁(*Dicranoteris linearis*)系统中的分布、累积和迁移. *生态学报*, 21(6): 900—906.
- 魏正贵, 张惠娟, 李辉信, 等, 2006. 稀土元素超积累植物研究进展. *中国稀土学报*, 24(1): 1—11.
- 肖海清, 张智勇, 李福亮, 等, 2003. 中子活化分析法研究蕨类植物中稀土元素的分布特征. *核技术*, 26(6): 420—424.
- 肖珊珊, 李银保, 彭湘君, 等, 2013. 定南县废弃稀土矿区优势植物中 5 种重金属元素含量的测定. *广东微量元素科学*, 20(7): 6—10.
- 邢宁, 吴平霄, 李媛媛, 等, 2011. 大宝山尾矿重金属形态及其潜在迁移能力分析. *环境工程学报*, 5(6): 1370—1374.
- 许超, 夏北成, 秦建桥, 等, 2007. 广东大宝山矿山下地区稻田土壤的重金属污染状况的分析与评价. *农业环境科学学报*, 26(增刊): 549—553.
- 徐水太, 饶运章, 2010. 矿山开发重金属污染的评价与研究进展. *铜业工程*, (4): 5—9.
- 杨振, 胡明安, 2006. 大宝山采矿活动对环境的重金属污染调查. *环境监测管理和技术*, 18(6): 21—24.
- 张智勇, 李福亮, 王玉琦, 等, 2002. 土壤—植物体系中稀土元素的分异现象. *中国稀土学报*, 20(1): 94—96.
- 张智勇, 王玉琦, 孙景信, 等, 2000. 稀土超量积累植物铁芒萁中稀土元素的赋存状态. *稀土*, 21(3): 42—45, 58.

附中文参考文献

- 丁士明, 梁涛, 阎军才, 等, 2006. 稀土元素在植物中的分异及其概念模型. *中国科学(C辑)*, 36(4): 312—319.
- 丁维新, 1995. 土壤中稀土元素研究的进展. *稀有金属*, 19(4): 290—295.
- 葛朝华, 韩发, 1987. 广东大宝山矿床喷气—沉积成因地质地球化学特征. 北京: 中国科学技术出版社.
- 洪法水, 魏正贵, 赵贵文, 2001. 稀土在天然植物铁芒萁体内结合形式的光谱学研究. *高等学校化学学报*, 22(11):