

云浮硫铁矿开采对周边表土稀土元素影响研究

唐志华^{1,2}, 黄宁生¹, 欧阳婷萍^{1*}, 匡耀求¹,
李明坤^{1,2}, 胡巧¹, 朱照宇¹

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 边缘海地质重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 稀土元素(REEs)作为微量元素地球化学行为的示踪剂, 能有效反映土壤环境变化。为了评价云浮硫铁矿开采、利用过程中对周边表土 REEs 含量及空间分布的影响, 本文采用酸溶法利用 ICP-MS 测定了采自云浮硫铁矿周边 57 个表土和 2 个粉尘样品的 16 种稀土元素含量, 并通过统计分析、克里格空间差值和因子分析等方法探讨了其可能来源及空间分布的影响因素。结果表明, 硫铁矿开采过程中产生的酸性废水和粉尘是影响矿区周边表土稀土元素空间分布的主要因素。轻稀土元素及重稀土元素 Gd 的空间分布特征相似, 主要受来自矿区粉尘的影响; 重稀土元素(Gd 除外)具有相似的空间分布规律, 可能受来自尾矿区酸性废水的影响。Eu* 的负异常和 Ce* 的正异常主要受华南湿热的氧化条件影响, 但采矿导致的土壤酸化也是 Ce* 正异常的重要影响因素; 因此, 稀土元素对硫铁矿矿区周边土壤环境的变化具有重要的指示意义, 且可为污染土壤修复提供指导。

关键词: 稀土元素; 空间分布; 表层土壤; 影响因素; 云浮硫铁矿

中图分类号: P597; P581 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2016)05-0527-10

Study on the influence of pyrite mining in Yunfu on the contents of rare earth elements in surrounding top soils

TANG Zhi-hua^{1,2}, HUANG Ning-sheng¹, OUYANG Ting-ping^{1*}, KUANG Yao-qiu¹,
LI Ming-kun^{1,2}, HU Qiao¹ and ZHU Zhao-yu¹

1. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The rare earth elements (REEs), as an indicator for the geochemical behavior of trace elements, can effectively reflect soil environmental changes. In order to investigate the impact of pyrite mining in Yunfu on the surrounding soil environment, the spatial distribution of REEs within top soils around the Yunfu pyrite mining area and its influencing factors are discussed in the present paper. Fifty-seven top soil samples and two dust samples collected from the Yunfu pyrite mining area were investigated for their concentrations of 16 rare earth elements by using the acid leaching method and ICP-MS. The spatial distribution of each element and its influencing factors were analyzed and discussed by using the statistical, Kriging interpolation and factor analysis methods. The results indicated that acid mine drainage and dust generated during the mining process are the main factors influencing the spatial distribution of REEs within top soils. The concentration contours of the LREEs and element Gd are similar and dust generated from the mining area was the main influencing factor for these elements. The concentration contours of the HRREs, except element Gd, were similar and the main influencing factor affecting the spatial distribution of these elements could be the acid mine drainage generated from the tailings and waste-dump area during rain events. Positive abnormality of Ce* and negative abnormality of Eu* are mainly due to warm and humid soil-forming conditions in South China, but soil acidification caused by pyrite mining is also an important factor for the positive abnormality of Ce*. Therefore, research on REEs in top soils around the

收稿日期(Received): 2015-09-15; 改回日期(Revised): 2016-01-29; 接受日期(Accepted): 2016-02-24

基金项目: 国家自然科学基金委员会-广东联合基金项目(U1201131); 广东省-中国科学院战略合作项目(2012B090400045)

作者简介: 唐志华(1982-), 男, 博士研究生、工程师, 环境科学专业。E-mail: tangzhihua@gig.ac.cn

* 通讯作者(Corresponding author): OUYANG Ting-ping, E-mail: oyangtp@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290258

TANG Zhi-hua et al.: Influence of pyrite mining in Yunfu on REE contents in surrounding top soils

mining area is of significance in identifying soil environmental changes and may act as a guideline for contaminated soil remediation.

Key words: rare earth element; spatial distribution; top soil; influencing factor; Yunfu pyrite

0 引言

由于稀土元素分布广泛,且具有相似性、整体性和稳定性等特殊的地球化学性质,不同土壤条件下的分馏和迁移会形成不同的分布状况和分布模式,具有明确的地球化学指示意义,广泛应用于地球化学示踪^[1]。硫铁矿资源开采过程中产生了大量的粉尘、酸性废水和固体废弃物,严重影响了周边土壤环境,同时还会造成重金属污染^[2]。稀土元素的空间分布,一定程度上可以示踪重金属元素的空间分布及迁移规律^[3-4],同时也可作为酸性废水污染的土壤修复提供依据^[5-6]。

土壤中稀土元素的地球化学行为受多种因素的影响,比如:母质、风化过程、成土过程、气候、pH值和氧化还原条件^[7-12]。其中土壤pH值对稀土元素的解吸、迁移和富集影响最大,在碱性土壤中,REEs非常稳定,几乎不迁移;在弱酸性土壤中,每年迁移的距离也不超过0.5 cm^[13-14],大量研究表明,矿区周边表土REEs的活性远大于远离矿区的自然表土,酸性废水是最主要的影响因素,当pH值小于7时,废水中REEs的含量随pH值的减小呈指数增加^[5,15-18]。氧化还原条件主要影响Ce和Eu的分布,因为除这两种稀土元素可以形成变价离子外,其他稀土元素都是三价离子^[10,19]。粉尘也是影响REEs空间分布的重要因素,REEs容易和细的粉尘颗粒结合,随粉尘迁移^[20-21],Wang *et al.*^[22-23]研究发现粉尘中轻稀土(LREEs)的含量远高于重稀土(HREEs), $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ 比例可以高达33.58,具体比值取决于研究区域的年平均风速大小和人类活动强度。

前人对云浮硫铁矿矿石和围岩中稀土元素特征研究发现,云浮硫铁矿矿石中轻稀土元素较为富集,轻重稀土元素分馏明显,矿石中重稀土元素含量明显低于围岩^[24-25],但目前还没有关于云浮硫铁矿矿区及周边表土稀土元素研究的文献。本次工作拟对云浮硫铁矿矿区及周边表土的稀土元素含量、分馏特征和空间分布进行系统研究,分析云浮硫铁矿的开采利用对周边表土稀土元素空间分布的影响。研究结果可了解矿区周边土壤环境变化,探讨采矿

产生的污染物迁移提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

云浮硫铁矿是中国第一、世界第二大硫铁矿,已探明储量20806万t,于1979年兴建,1988年正式投产,建设规模为年开采原矿300万t,经过将近30年的露天开采,产生了大量的粉尘、固体废物和酸性废水,平均每年固体废弃物排放超过8万t,平均每天酸性废水排放量超过0.2万t^[26]。

云浮硫铁矿矿床属同生沉积-后期变质热液作用改造矿床,是南方震旦纪地层中唯一的超大型黄铁矿矿床。矿区位于吴川-四会深大断裂带中段北西侧,云浮大蚬山背斜北东倾伏端。矿区出露地层主要为震旦系大蚬山组,其次为青白口系沙湾坪组、泥盆系、侏罗系及第四系。根据矿山提供的地质剖面图(90°和27°两个方向),以矿区为中心,采矿区东、西方向与东北、西南方向土壤母质明显不同^[24]。矿区东面母质主要由云母片岩、绢云母岩、石英岩、变粒岩和千枚岩等组成,原岩为陆源碎屑沉积岩系;矿区及东北和西南面主要为变质碳质粉砂岩、碳质千枚岩、含锰粉砂岩、结晶灰岩和层凝灰岩等,原岩主要为陆源细碎屑岩系夹少量的热水沉积物、碳酸盐岩和凝灰岩^[24-25]。矿区及周边自然土壤均为赤红壤,土地利用类型以农业旱地和野生林为主。

1.2 样品采集与测试

所有样品于2012年初至2013年7月采集,综合考虑矿区周边的地形条件、植被覆盖、土地利用类型和城市影响等因素,表土样品采用随机布点法。由于矿区西侧为植被茂密的山地,东南侧4 km和北侧7 km分别为云浮市区和云安市区,所以矿区西侧没有设计采样点,北侧和东南侧的采样点也控制在距离矿区2 km内,其余采样点设计在距离矿区5 km以内的野生林、野草地、果林和菜地。每个样品用多点混合法采集,以采样点为圆心布1个点,直径为1 m的圆上均匀布4个点,将5个点的样品

混合均匀, 然后采用四分法取 1 kg 样品, 采样深度为 0~20 cm, 共采集了 57 个表层土壤样品。粉尘样品的采样点在尾矿区, 以采样点为圆心, 在直径 20 m 的范围内用吸尘器均匀收集粉尘, 然后混合均匀。共采集了 2 个粉尘(图 1)。所有样品带回实验室后经自然晾干, 去除其中明显的砂、砾及植物根系后研磨至 74 μm , 经过称重、烧失处理后, 采用酸溶法, 应用电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS(型号 Elan6000)进行微量元素测试, 仪器的检测限为 0.001~0.005 $\mu\text{g/L}$, 灵敏度为 10 $\mu\text{g/L}$ 。测定了样品中 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 及 Sc 与 Y 共 16 种稀土元素, 所有分析测试工作在中国科学院广州地球化学研究所同位素国家重点实验室完成。

1.3 数据处理

采用 SPSS19.0 对测试的 57 个表土和 2 个粉尘样品的 16 种稀土元素含量进行统计描述, 并采用主成分因子分析法对其可能来源及影响因素进行分析; 采用 ArcGIS 10.0 软件, 利用克里格插值法获得表土中 16 种稀土元素的空间分布。表达 REEs 含量特征的特征参数直接用测试数据计算, 表达特征元素的异常丰度(Eu^* 和 Ce^*)及分馏特征的特征参数($(\text{La}/\text{Yb})_N$ 、 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 和 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$)采用标准球粒陨石数据进行标准化处理。

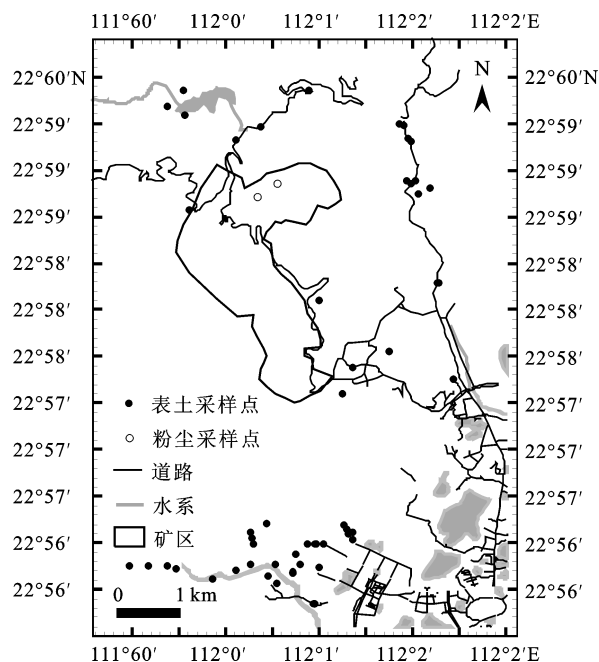


图 1 研究区域及采样点分布

Fig.1 Map showing the study area and the distribution of sampling sites

2 结果

2.1 表土中稀土元素含量及空间分布

对 57 个表土和 2 个粉尘样品稀土元素含量的统计分析结果如表 1 所示。结果表明, 云浮硫铁矿周边表土稀土元素含量严格遵循奥多-哈尔金斯规则, 即原子序数为偶数的元素平均质量分数明显高于与其相邻的两个奇数元素; 表土中元素除 La、Ce、Er、Yb 和 Lu 的平均值(分别为 32.33、72.56、3.28、3.27 和 0.52 mg/kg)低于广东省 A 层土壤平均值(分别为 37.50、79.40、3.39、3.45 和 0.54 mg/kg)外, 其他元素平均值均高于广东省 A 层土壤平均值(表 1)。

为了更深入了解云浮硫铁矿周边稀土元素空间分布特征, 对测定的 16 种稀土元素质量分数利用普通克里格方法进行空间插值, 结果如图 2—图 4 所示, 从图 2 和图 3 所示的空间分布来看, 至少可获得以下初步认识: (1)轻稀土元素及重稀土元素 Gd 具有相似的空间分布特征, 质量分数等值线都近似同心圆分布, 但圆心位置稍有差别, La、Pr、Nd、Sm 和 Eu 的圆心位置位于矿区东南面, Ce 的等值线圆心位于矿区西面, 离矿区最近, 且质量分数由圆心沿四周逐步降低; (2)重稀土元素组(除 Gd)具有相似的空间分布, 质量分数等值线近似双曲线分布, 且质量分数由矿区沿西南和东北方向逐步降低。Sc 的空间分布与其他稀土元素均不同(图 4), 在矿区南面有 1 个低值区, 而其他区稀土元素在此区域都是高值区。

2.2 粉尘中稀土元素含量

如表 1 所示, 粉尘中轻稀土元素及重稀土元素 Gd 的含量均高于表土和广东土壤背景值; 粉尘中重稀土元素(Gd 除外)含量均低于表土和广东土壤背景值。

3 讨论

3.1 表土中稀土元素的分馏特征

云浮硫铁矿周边表土稀土元素含量及分馏特征的统计结果如表 2 所示。可以发现, 稀土元素总量(不含 Sc)分布范围为 106.97~629.26 mg/kg, 平均值为 198.42 mg/kg, 和广东省 A 层土壤平均值(198.90 mg/kg)基本一致; $\sum\text{Ce}$ 平均值为 146.02 mg/kg, 略低于广东省 A 层土壤平均值(150.66 mg/kg); $\sum\text{Y}$ 平均值为

表 1 表土和粉尘样品稀土元素含量(mg/kg)统计分析结果

Table 1 The results of statistical analysis of REE contents (mg/kg) in 57 top soil and 2 dust samples

元素	原子序数	平均值	中值	标准差	方差	最小值	最大值	背景值 ¹⁾	粉尘均值
Sc	21	12.41	11.99	4.01	16.05	6.26	23.51	8.13	16.53
La	57	32.33	29.93	14.67	215.13	14.68	108.70	37.5	48.72
Ce	58	72.56	65.81	35.08	1230.52	32.48	220.60	79.4	89.34
Pr	69	7.50	6.89	3.69	13.62	3.57	26.93	5.95	10.13
Nd	60	27.54	25.81	14.19	201.47	12.08	102.60	22.1	34.93
Sm	62	5.16	4.67	2.70	7.27	2.45	19.45	4.96	6.21
Eu	63	0.93	0.83	0.45	0.20	0.41	3.25	0.75	1.17
Gd	64	4.85	4.41	2.28	5.22	2.37	16.63	4.64	5.37
Tb	65	0.81	0.71	0.37	0.14	0.39	2.52	0.59	0.80
Dy	66	5.33	4.64	2.41	5.83	2.56	15.30	5.09	4.70
Ho	67	1.15	0.98	0.53	0.28	0.52	3.12	1.06	0.93
Er	68	3.28	2.96	1.52	2.30	1.35	8.51	3.39	2.51
Tm	69	0.52	0.48	0.24	0.06	0.20	1.28	0.48	0.39
Yb	70	3.27	3.03	1.49	2.22	1.25	7.91	3.45	2.39
Lu	71	0.52	0.47	0.24	0.06	0.20	1.23	0.54	0.38
Y	39	32.68	27.19	15.52	240.85	13.93	91.24	29.1	25.21

注: 1)广东省 A 层土壤^[27], 测试数据的相对标准偏差 RSD < 2%

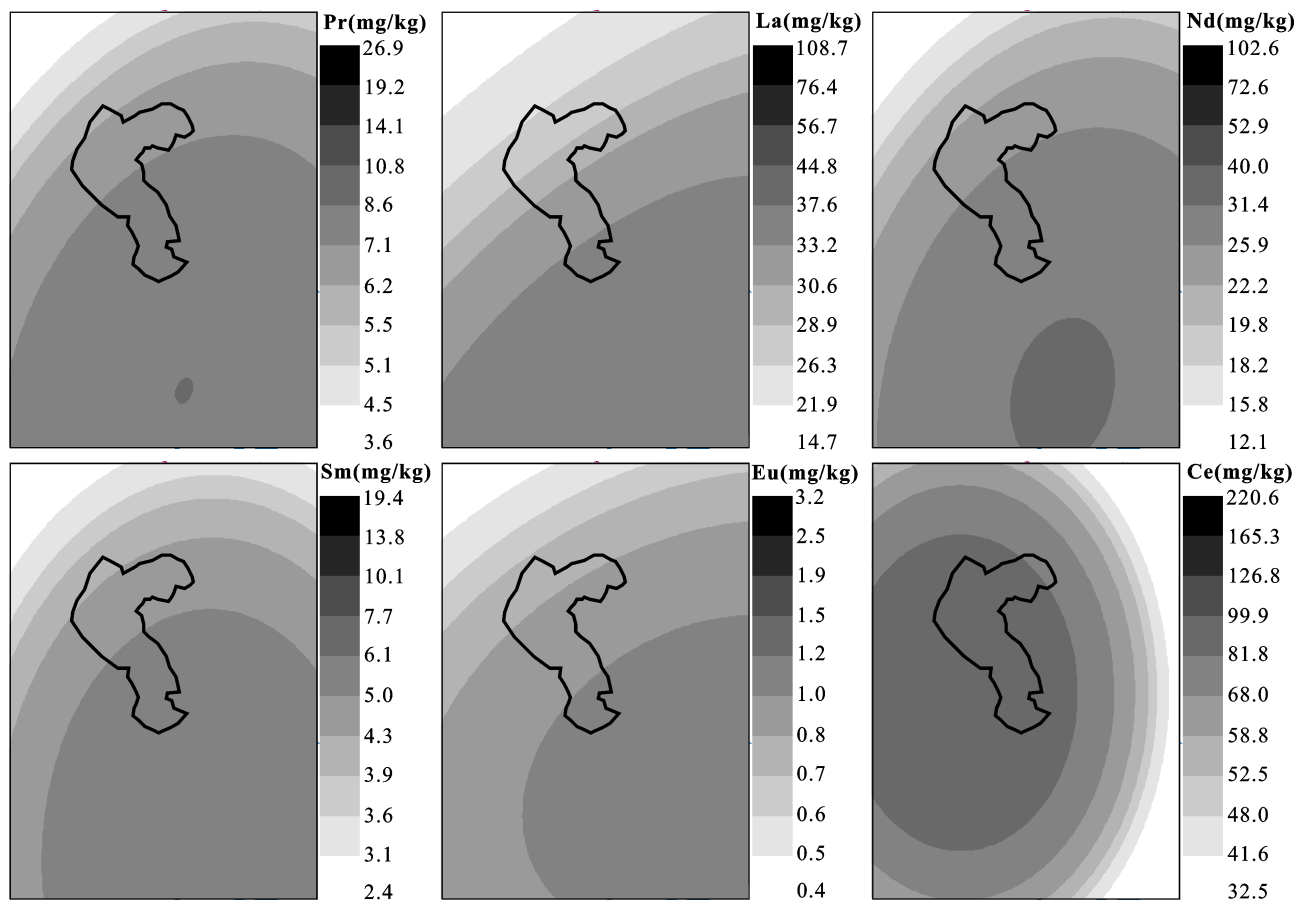


图 2 云浮硫铁矿周边表土轻稀土元素含量的空间分布

Fig.2 Spatial distribution of LREE concentrations in top soils around the Yunfu pyrite mine

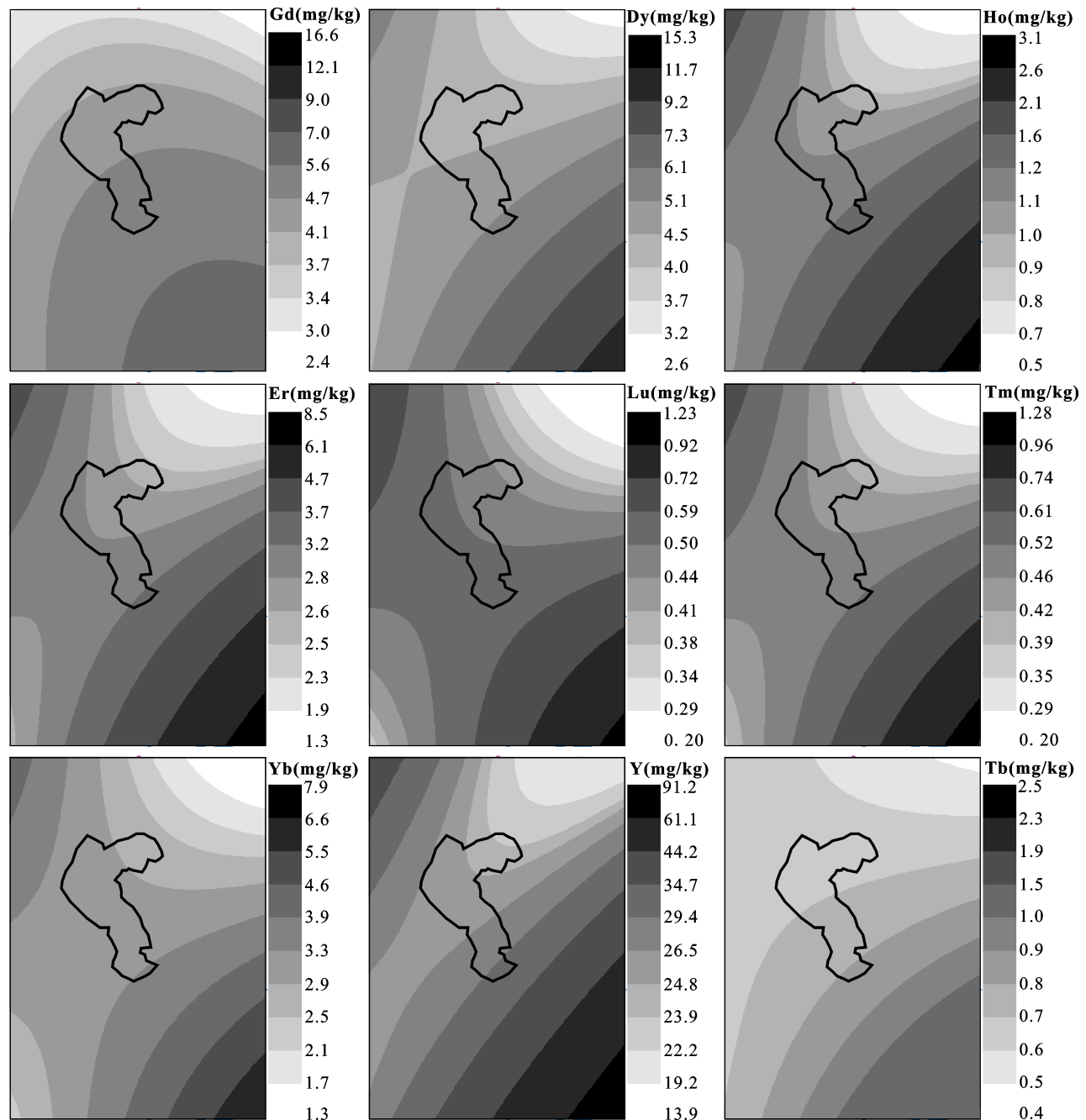


图 3 云浮硫铁矿周边表土重稀土元素含量的空间分布

Fig.3 Spatial distribution of HREE concentrations in top soils around the Yunfu pyrite mine

52.41 mg/kg, 略高于广东省 A 层土壤的平均值 (48.24 mg/kg); $\sum Ce/\sum Y$ 值为 3.01, 略低于广东省 A 层土壤的平均值 (3.12), 说明云浮硫铁矿周边表土重稀土元素相对含量比其他地区略高。 $(La/Yb)_N$ 均值为 8.16, 略高于广东 A 层土壤均值 7.80, 说明云浮硫铁矿周边表土轻重稀土元素的分馏程度比其他地区表土略高; $(La/Sm)_N$ 均值为 4.15, 低于广东 A 层红壤均值 4.88, 说明轻稀土元素内部分馏程度低于广东 A 层土壤; $(Gd/Yb)_N$ 均值为 1.34, 略高于广东 A

层红壤均值 1.11, 说明重稀土元素内部分馏程度略高于广东 A 层土壤。

总体来说, 云浮硫铁矿周边表土的稀土元素丰度与分馏特征与广东省 A 层土壤无显著差别。稀土元素的丰度与母质有很大关系, 但母质对土壤中稀土元素分馏特征的影响并不显著^[28], 稀土元素的分馏特征主要受表生风化条件控制^[7-8]。华南湿热条件下, 花岗岩母质发育的红壤, 经过脱钙、脱碱基和脱硅一系列风化过程, 表土稀土元素发生了不同程度

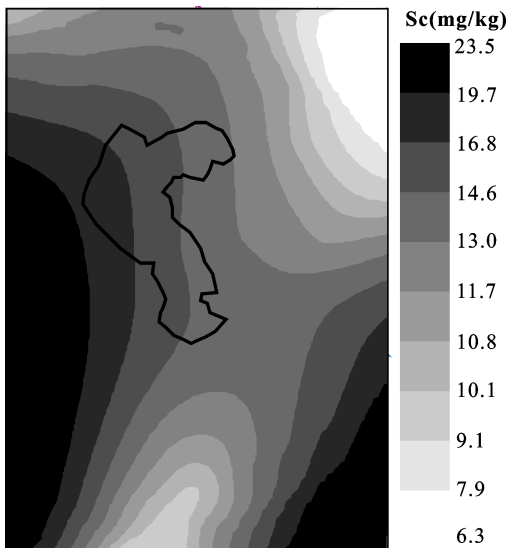


图 4 云浮硫铁矿周边表土稀土元素 Sc 含量的空间分布

Fig.4 Spatial distribution of Sc concentrations in top soils around the Yunfu pyrite mine

的淋失,大量稀土元素在风化壳富集,但表层土壤中轻重稀土元素间的分馏作用较小^[29]。

表 2 中, Eu* 和 Ce* 的均值分别为 0.57 和 1.14, Eu 呈中度负异常, 钪呈轻度正异常, 这是珠三角土壤的普遍现象, 与过去很多研究都类似, 主要是由于南方湿热风化条件下, Ce³⁺ 被氧化为 Ce⁴⁺, 发生水解而富集, 导致 Ce* 轻度正异常, 而 Eu³⁺ 被淋浴至下层再被还原成 Eu²⁺ 而淋失, 导致 Eu 呈中度负异常^[14,29,30]。但国外相关研究也表明, 采矿产生的酸性废水也是表土中 Ce* 的正异常的一个重要影响因素^[5,10,19], 由表 2 和图 2 可以发现, 同一母质下不同采样点 Ce* 的值显著不同, 变化范围为 0.63~3.96, 而且高值区明显在矿区附近, 说明硫铁矿开采对表土中 Ce 的空间分布有显著影响。

3.2 稀土元素可能来源及空间分布影响因素

因子分析是从变量群中提取共性因子的统计技术, 主要用来寻找多变量结构数据之间的关系, 并根据变量的相关特征将其分成不同的组, 然后赋予不同物理意义的合理解释, 从而在一定程度上可以指示人类活动和自然过程对研究对象的影响程度。本文对 16 种稀土元素质量分数, 采用主成分分析法提取因子, 计算出特征值和累积贡献率(如表 3 所示), 选取特征根大于 1 的因子。为了方便因子解释, 采用最大方差旋转法计算因子正交旋转矩阵(如表 4 所示)。因子分析结果显示, 2 个主因子可以较好地描述云浮硫铁矿周边表土稀土元素可能来源及影响因素, 累积方差达 91.1%(表 3)。

第一主因子解释了总方差的 46.6%, Lu、Yb、Tm、Er、Y、Ho、Dy 和 Tb 具有较高的特征向量, 这些元素均属于重稀土元素, 前人研究发现, 重稀土元素在硫铁矿矿石和矿渣中含量比较低^[5], 其主要来源于黏土矿物^[5,31], 陈多福等^[24]、宋世明^[25]对云浮硫铁矿矿石和围岩 REE 的研究结果也表明, 围岩重稀土元素含量明显高于矿石。重稀土元素的空间分布结果显示, 质量分数由矿区沿西南和东北两个方向逐渐降低(图 3)。可能是因为这两个方向地势较低, 且云浮雨量充沛, 来自矿区的酸性雨水降低了土壤 pH 值, 提高了表土中重稀土元素的溶解度, 造成重稀土元素淋失。因为重稀土元素离子与一些阴离子无机配体(如 CO₃²⁻、PO₃³⁻、OH⁻、SO₄²⁻和 F⁻等)形成配合物的表观稳定常数高于轻稀土元素, 更容易形成稳定且溶解度高的络合物而随酸性雨水迁移^[32], 郑琰明等^[33]对 2005—2006 年间云浮市 40 场降雨的化学测试表明, 硫酸根和硝酸根离子含量占雨水中

表 2 表土稀土元素总量及分馏特征参数统计分析结果

Table 2 The results of statistical analysis of total REE content and fractionation characteristic parameters in top soils

项目	平均值	中值	标准差	方差	最小值	最大值	背景值 ¹⁾
Eu*	0.57	0.56	0.06	0.00	0.31	0.74	0.47
Ce*	1.14	1.04	0.47	0.22	0.63	3.96	1.18
(La/Yb) _N	8.16	7.45	4.14	17.17	2.66	21.18	7.80
(La/Sm) _N	4.15	4.07	0.6	0.35	2.87	5.7	4.88
(Gd/Yb) _N	1.34	1.22	0.53	0.28	0.67	3.22	1.11
∑REE(mg/kg)	198.42	185.46	85.47	7305.13	106.97	629.26	198.90
∑Ce(mg/kg)	146.02	133.02	66.95	4482.29	68.7	481.53	150.66
∑Y(mg/kg)	52.41	44.57	24.13	582.4	24.11	147.73	48.24
∑Ce/∑Y	3.01	2.92	1.11	1.23	1.09	5.46	3.12

注: 1) 广东省 A 层土壤^[27]

表 3 特征值和累积贡献率
Table 3 Characteristic values and accumulative contribution rates

因子	初始特征值			提取平方和载入			旋转平方和载入		
	合计	方差的%	累积%	合计	方差的%	累积%	合计	方差的%	累积%
F1	12.268	76.672	76.672	12.268	76.672	76.672	7.45	46.565	46.565
F2	2.305	14.403	91.076	2.305	14.403	91.076	7.122	44.511	91.076
F3	0.992	6.202	97.278						
F4	0.315	1.966	99.243						
F5	0.058	0.36	99.603						
F6	0.037	0.228	99.832						
F7	0.017	0.104	99.936						
F8	0.006	0.037	99.972						
F9	0.002	0.014	99.986						
F10	0.001	0.007	99.993						
F11	0	0.002	99.995						
F12	0	0.002	99.997						
F13	0	0.001	99.998						
F14	0	0.001	99.999						
F15	0	0.001	100						
-	0	0	100						

注: 提取方法为主成分分析

阴离子的 83%。另外, 量子化学计算结果也表明, 黏土矿物对以上 8 种元素的吸附能力依次为 Tb>Dy>Ho>Y>Er>Tm>Yb>Lu^[34], 排序与特征值 Lu>Yb>Tm>Er>Y>Ho>Dy>Tb 相反, 进一步证明了酸性废水对以上 8 种元素的解吸能力; 但这种空间分布也可能是由于母质差异或酸性雨水与母质的共同影响, 如前所述, 矿区西南和东北方向的表土母质与东西方向明显不同, 西南和东北方向的母质有明显的热液沉积改造特征^[24]。故第一主因子的解释可能是来自尾矿区的酸性废水的影响, 也可能是母质或两者共同影响, 需要后继续深入研究才能判定。

第二主因子解释了总方差的 44.5%, Nd、Pr、La、Eu、Sm、Gd 和 Ce 具有较高的特征向量(表 4), 其中除元素 Gd 以外均为轻稀土元素。空间分布结果显示这些元素具有相似的同心圆分布, 且质量分数由圆心向外逐渐降低, 主要受来自矿区粉尘的影响, 空间分布特征的细微差别是粉尘沉降后经雨水二次搬运造成的, 因为化学测试结果表明粉尘中轻稀土元素的含量明显高于矿区周边土壤。前人研究结果也表明, 云浮硫铁矿周边表土的磁性矿物颗粒和微量元素明显受采矿粉尘的影响^[35]。因此, 第二主因子可解释为来自矿区的粉尘。

主因子中未包含元素 Sc(表 4), Sc 具有与其他稀土元素完全不同的空间分布模式, 主要是因为 Sc 的

表 4 方差极大正交旋转后因子载荷矩阵
Table 4 Factor loading matrix after orthogonal rotation of maximum variance

元素	因子	
	F1	F2
Lu	0.957	0.255
Yb	0.957	0.276
Tm	0.953	0.301
Er	0.936	0.349
Y	0.908	0.401
Ho	0.907	0.414
Dy	0.853	0.512
Tb	0.745	0.657
Nd	0.311	0.946
Pr	0.315	0.944
La	0.287	0.941
Eu	0.288	0.929
Sm	0.361	0.926
Gd	0.539	0.838
Ce	0.313	0.779
Sc	0.156	0.198

注: 提取方法为主成分分析; 旋转法: 具有 Kaiser 标准化的正交旋转法; 旋转在 3 次迭代后收敛

原子序数与其他稀土元素相距甚远(表 1 所示), 且原子半径较小, 极易水解, Sc³⁺的地球化学行为与 Fe³⁺相似^[36], 与其他稀土元素的地球化学行为存在明显

差异。在内生作用中, Sc^{3+} 容易与 Li^{1+} 、 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Fe^{2+} 等离子, 特别是与 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 发生类质同像替换^[37]。

3.3 稀土元素对矿区土壤环境变化的指示意义

综上所述, 稀土元素对矿区周边土壤环境的变化具有重要的指示意义。虽然表土中稀土元素丰度与母质关系密切, 轻重稀土元素分馏也主要受成土过程中表生风化条件的影响, 但矿山开采过程中产生的粉尘、酸性废水等污染物也会影响稀土元素在表土中的吸附、解析和迁移等地球化学行为, 造成空间分布的改变。Ce*的正异常可以指示矿区周边土壤 pH 值和氧化还原条件的变化; 重稀土元素空间分布对酸性废水的迁移可能有一定的指示意义; 轻稀土元素可以示踪来自矿区粉尘对周边表土的影响。

4 结 论

云浮硫铁矿周边表土稀土元素丰度与分馏特征与广东省 A 层土壤无显著差别。硫铁矿开采主要影响稀土元素的空间分布, 其中粉尘和酸性废水是主要因素。云浮硫铁矿周边表土轻稀土元素及重稀土元素 Gd 的空间分布特征相似, 质量分数等值线近似同心圆分布, 主要受来自矿区粉尘的影响; 重稀土元素(Gd 除外)具有相似的空间分布规律, 其质量分数由矿区沿西南和东北方向逐步降低, 可能是受来自矿区酸性废水的影响, 或是由于母质局部差异及两者共同影响。Eu*的负异常和 Ce*的正异常与华南湿热成土环境下的氧化条件密切相关, 但采矿引起土壤酸化也是影响 Ce*正异常的重要因素。

参考文献(References):

- [1] 王中刚, 于学元, 赵振华. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 1-527.
Wang Zhong-gang, Yu Xue-yuan, Zhao Zhen-hua. Geochemistry of Rare Earth Elements[M]. Beijing: Science Press, 1989: 1-527 (in Chinese).
- [2] 常向阳, 陈永亨, 刘敬勇, 陈南, 吴颖娟, 付善明. 粤西云浮含砷硫化物矿产利用对环境的影响: 元素-铅同位素示踪研究[J]. 地球学报, 2008, 29(6): 765-768.
Chang Xiang-yang, Chen Yong-heng, Liu Jing-yong, Chen Nan, Wu Ying-juan, Fu Shan-ming. The environmental impact of thallium sulfide resource exploitation in western Guangdong: An element and lead isotopic tracing study[J]. Acta Geosci Sinica, 2008, 29(6): 765-768 (in Chinese with English abstract).
- [3] 黄康俊, 谢淑云, 鲍征宇, 董志成, 喻超. 大冶铜绿山铜铁矿床尾矿砂中重金属与微量元素环境地球化学特征研究[J]. 地球化学, 2008, 37(3): 213-222.
Huang Kang-jun, Xie Shu-yun, Bao Zheng-yu, Dong Zhi-cheng, Yu Chao. Environmental geochemistry of heavy metal and trace elements in tailings of Tonglushan Copper and Iron Mine, Daye, Hubei Province[J]. Geochimica, 2008, 37(3): 213-222(in Chinese with English abstract).
- [4] Protano G, Riccobono F. High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu-Pb-Zn mining area[J]. Environ Pollut, 2002, 117(3): 499-514.
- [5] Ollás M, Cerón J C, Fernández I, De la Rosa J. Distribution of rare earth elements in an alluvial aquifer affected by acid mine drainage: The Guadiamar aquifer (SW Spain)[J]. Environ Pollut, 2005, 135(1): 53-64.
- [6] Merten D, Geletneky J, Bergmann H, Haferburg G, Kothe E, Büchel G. Rare earth element patterns: A tool for understanding processes in remediation of acid mine drainage[J]. Chem Erde, 2005, 65(Suppl1): 97-114.
- [7] 王中刚, 赵振华, 赵惠兰. 华南花岗岩的稀土元素分布模式[J]. 地球化学, 1980 (1): 1-12.
Wang Zhong-gang, Zhao Zhen-hua, Zhao Hui-lan. REE distribution patterns of granites in South China[J]. Geochimica, 1980 (1): 1-12 (in Chinese with English abstract).
- [8] 杨元根, 刘丛强, 袁可能, 何振立. 中国南方红壤中稀土元素分布的研究[J]. 地球化学, 1999, 28(1): 70-79.
Yang Yuan-gen, Liu Cong-qiang, Yuan Ke-neng, He Zhen-li. Distribution of rare earth elements in red soils in southern China[J]. Geochimica, 1999, 28(1): 70-79 (in Chinese with English abstract).
- [9] 赵振华. 稀土元素地球化学研究方法[J]. 地质地球化学, 1982 (1): 26-33.
Zhao Zhen-hua. Geochemical reserach methods for rare earth elements[J]. Geol Geochem, 1982 (1): 26-33 (in Chinese).
- [10] Cao X D, Chen Y, Wang X, Deng X. Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil[J]. Chemosphere, 2001, 44(4): 655-661.
- [11] Liang T, Li K X, Wang L Q. State of rare earth elements in different environmental components in mining areas of China[J]. Environ Monit Assess, 2014, 186(3): 1499-1513.
- [12] Ma Yingjun, He Runkong, Xu Zhifang, Zhang Hui, Liu Congqiang. REE behavior and influence factors during chemical weathering[J]. Adv Earth Sci, 2004, 19(1): 87.
- [13] 冉勇, 刘铮. 我国主要类型土壤对稀土元素的吸附和解吸特征[J]. 中国稀土学报, 1992, 10(4): 377-380.
Ran Yong, Liu Zheng. The characteristics of adsorption and desorption of rare earth elements by the main types of soils of China[J]. J Chinese Rare Earth Soc, 1992, 10(4): 377-380 (in Chinese).
- [14] 竺伟民, 张继榛, 章力干, 陈祖义. 稀土在土壤中运移数值模拟研究[J]. 中国稀土学报, 1996, 14(4): 341-346.
Zhu Wei-min, Zhang Ji-zhen, Zhang Li-gan, Chen Zu-yi.

- Numerical simulation of REE migration in soils[J]. J Chinese Rare Earth Soc, 1996, 14(4): 341–346 (in Chinese).
- [15] Johannesson K H, Zhou X P. Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63(1): 153–165.
- [16] Zhao F H, Cong Z Y, Sun H F, Ren D Y. The geochemistry of rare earth elements (REE) in acid mine drainage from the Sitai coal mine, Shanxi Province, North China[J]. Int J Coal Geol, 2007, 70(1-3): 184–192.
- [17] 冉勇, 刘铮. 稀土元素在土壤和氧化物表面的吸附与解析研究[J]. 环境科学学报, 1993, 13(3): 288–294.
Ran Yong, Liu Zheng. Adsorption and desorption of rare earth elements on soils and synthetic oxides[J]. Acta Sci Circumstant, 1993, 13(3): 288–294 (in Chinese with English abstract).
- [18] 张宇峰, 戴乐美, 王晓蓉, 陈逸君. 酸雨和有机配体 EDTA 对稀土在土壤中吸附和解吸的影响[J]. 农业环境保护, 2002, 21(4): 293–296.
Zhang Yu-feng, Dai Le-mei, Wang Xiao-rong, Chen Yi-jun. Effects of acid rain on adsorption and desorption of REEs in red soil[J]. Agro Environ Protect, 2002, 21(4): 293–296 (in Chinese with English abstract).
- [19] Leybourne M I, Goodfellow W D, Boyle D R, Hall G W. Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patterns in groundwaters associated with Zn-Pb massive sulphide deposits[J]. Appl Geochem, 2000, 15(6): 695–723.
- [20] Chen Zhanheng. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry[J]. J Rare Earth, 2011, 29(1): 1–6.
- [21] Kitto M E, Anderson D L, Gordon G E, Olmez I. Rare earth distributions in catalysts and airborne particles[J]. Environ Sci Technol, 1992, 26(7): 1368–1375.
- [22] Wang C X, Zhu W, Wang Z J, Guicherit R. Rare earth elements and other metals in atmospheric particulate matter in the western part of the Netherlands[J]. Water Air Soil Pollut, 2000, 121(1–4): 109–118.
- [23] Wang C X, Zhu W, Peng A, Guichreit R. Comparative studies on the concentration of rare earth elements and heavy metals in the atmospheric particulate matter in Beijing, China, and in Delft, the Netherlands[J]. Environ Int, 2001, 26(5/6): 309–313.
- [24] 陈多福, 陈光谦, 潘晶铭, 马绍刚, 董维权, 高计元, 陈先沛. 广东云浮大降坪超大型黄铁矿矿床的热水沉积特征[J]. 地球化学, 1998, 27(1): 12–19.
Chen Duo-fu, Chen Guang-qian, Pan Jing-ming, Ma Shao-gang, Dong Wei-quan, Gao Ji-yuan, Chen Xian-pei. Characteristics of the Hydrothermal sedimentation of the Dajiangping superlarge pyrite deposit in Yunfu, Guangdong[J]. Geochimica, 1998, 27(1): 12–19 (in Chinese with English abstract).
- [25] 宋世明. 广东大降坪和大宝山硫化物矿床多元同位素与稀土元素地球化学示踪研究[D]. 南京: 南京大学, 2011.
Song Shi-ming. Multi-isotopic and REE geochemistry on tracing formation of the Dajiangping and Dabaoshan sulfide ore deposits in Guangdong Province, South China[D]. Nanjing: Nanjing University, 2011 (in Chinese with English abstract).
- [26] 陈新庚, 覃有钧, 吴群河, 程新源. 云浮硫铁矿重过磷酸钙厂环境影响评价[J]. 中山大学学报(自然科学)论丛, 1989, 8(3): 1–68.
Chen Xin-geng, Qin You-jun, Wu Qun-he, Cheng Xin-yuan. An environmental impact assessment on the double superphosphate factory of Yunfu sulfurous iron ore[J]. Acta Sci Nat Univ Sunyatseni, 1989, 8(3): 1–68 (in Chinese with English abstract).
- [27] 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: 1–500.
China National Environmental Monitoring Centre. Background Contents of Elements in Chinese Soil[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990: 1–500 (in Chinese).
- [28] 刘五星, 吴龙华, 宋静, 骆永明, 涂晨, 章海波, 滕应. 长江、珠江三角洲土壤及其环境[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 1–402.
Liu Wu-xing, Wu Long-hua, Song Jing, Luo Yong-ming, Tu Chen, Zhang Hai-bo, Teng Ying. The Soil of Yangtze River Delta, Pearl River Delta Region and Its Environment[M]. Beijing: Science Press, 2012: 1–402 (in Chinese).
- [29] 杨元根, 刘丛强, 袁可能, 何振立. 南方红土形成过程及其稀土元素地球化学[J]. 第四纪研究, 2000, 20(5): 469–480.
Yang Yuan-gen, Liu Cong-qiang, Yuan Ke-neng, He Zhen-li. Laterite formation process in southern China and its rare earth element(REE) geochemistry[J]. Quatern Sci, 2000, 20(5): 469–480 (in Chinese with English abstract).
- [30] 徐金鸿, 徐瑞松, 夏斌, 苗莉, 朱照宇. 广东红壤中稀土元素的含量及分布特征[J]. 中国土壤与肥料, 2007 (1): 18–21, 40.
Xu Jin-hong, Xu Rui-song, Xia Bin, Miao Li, Zhu Zhao-yu. Concentrations and distribution characteristic of the rare earth elements in red soil of Guangdong Province[J]. Soil Fertilizer Sci China, 2007 (1): 18–21, 40 (in Chinese with English abstract).
- [31] McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes[J]. Rev Mineral, 1989, 21: 169–200.
- [32] Lee J H, Byrne R H. Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1992, 56(3): 1127–1137.
- [33] 郑琰明, 钟巍, 彭晓莹, 薛积彬, 马巧红, 蔡颖. 2005—2006 年间粤西云浮市大气降水化学特征[J]. 热带地理, 2009, 29(1): 20–25.
Zheng Yan-ming, Zhong Wei, Peng Xiao-ying, Xue Ji-bin, Ma Qiao-hong, Cai Ying. Chemical composition of precipitation at Yunfu City in western Guangdong during 2005–2006[J]. Trop Geogr, 2009, 29(1): 20–25 (in Chinese with English abstract).

- [34] 陈莹, 王晓蓉, 彭安. 稀土元素分馏作用研究进展[J]. 环境科学进展, 1999, 7(1): 10-17.
Chen Ying, Wang Xiao-rong, Peng An. There search progress of fraction among the rare earth elements[J]. Adv Environ Sci, 1999, 7(1): 10-17 (in Chinese with English abstract).
- [35] 欧阳婷萍, 卞勇, 田成静, 匡耀求, 黄宁生, 朱照宇, 陈登强, 李国敏, 吴丹. 云浮硫铁矿区土壤剖面的磁学性质研究[J]. 生态环境学报, 2013, 22(9): 1602-1607.
Ouyang Ting-ping, Bian Yong, Tian Cheng-jing, Kuang Yao-qiu, Huang Ning-sheng, Zhu Zhao-yu, Chen Deng-qiang, Li Guo-min, Wu Dan. Study of magnetic properties for a soil profile from the Yunfu pyrite zone[J]. Ecol Environ Sci, 2013, 22(9): 1602-1607 (in Chinese with English abstract).
- [36] Brookins D G. Aqueous geochemistry of rare-earth elements[J]. Rev Mineral, 1989, 21: 201-225.
- [37] 宋学信. 钪的地球化学与铁矿石成因[J]. 矿床地质, 1982, 1(2): 53-57.
Song Xue-xin. Geochemistry of scandium as applied to the problem of iron ore genesis[J]. Mineral Deposit, 1982, 1(2): 53-57 (in Chinese with English abstract).