

离子型稀土矿区及周边土壤中稀土、重金属元素的地球化学特征

徐春丽^{1,2}, 刘斯文^{1,3}, 魏吉鑫^{1,2}, 黄园英^{1,3}, 马嘉宝¹, 曾普胜^{1,3}, 李旭光⁴

1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;
2. 中国地质大学(北京), 北京 100083;
3. 自然资源部生态地球化学重点实验室, 北京 100037;
4. 中国地质调查局沈阳地质调查中心, 辽宁 沈阳 110034

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)04-0001-11
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.04.001

摘要 20世纪60年代末中国离子型稀土矿在江西赣州首次发现并开采,在长期开采过程中对矿区及周边水土的生态环境问题产生了持续影响,本文选择赣南足洞离子型稀土矿及其周边地区进行了系统的土壤地球化学调查和风险评价。结果表明,土壤中重稀土含量明显高于轻稀土,其中Y含量是全国背景值(22.90 μg/g)的7.2倍,占比最高;地累积指数评价 I_{geo} 均值显示HREE和Sm分别有77.44%和99.55%为无污染至中等污染,95.92%的LREE为无污染;重金属除Pb处于轻度-中等污染水平外,As、Cd、Cr、Cu、Hg、Zn、Ni元素均为无污染,与农用地污染风险筛选值相比,样品中重金属的超标率为7.35%,区内土壤重金属生态风险低。统计结果显示稀土含量与重金属污染具有较好的相关性,花岗岩风化壳地质背景对稀土、重金属Pb的控制占主导地位,意味着重稀土含量越高,Pb污染可能越大,因此,在矿山土壤修复中需重视Pb元素的地球化学特征与分布,采用合理的修复技术和手段。

关键词 离子型稀土矿; 重金属; 地累积指数; 赣州; 地球化学特征

江西赣州拥有全球配分最为齐全的离子型稀土矿资源,素有“稀土王国”的美誉^[1]。自20世纪60年代离子型稀土矿在江西赣州龙南市足洞地区发现以来,离子型稀土矿开采和提取先后采取了池浸、堆浸和原地浸矿三个主要工艺阶段^[2]。赣州离子型稀土矿经历了50余年的开采,在此期间由于开采技术含量低、采富弃贫、尾砂弃置等现象^[3-4],区内普遍地表水酸化,造成土壤、河流、农作物中重金属元素存在不同程度的累积和超标^[5-6],产生如植被破坏、水土流失^[7]、土壤贫化、酸化^[8]等生态环境问题^[9-10]。对生态环境造成持续影响的同时,农田土壤重金属污染影响农产品质量安全^[11],对人类和动物健康造成威胁。此外,稀土元素可以通过血液循环在人体中积累,这可能会引起神经毒性效应^[12-13],长期经呼吸道吸入稀土粉尘导致

肺部损伤^[14]、白血病、癌症等疾病^[15-16],给矿区及周边地区居民身体健康带来潜在健康风险^[17-18]。由于离子型稀土矿在开采过程中长期使用高浓度硫酸铵溶液,大量的 NH_4^+ 与稀土元素进行阳离子交换吸附以后,大大增强了土壤中重金属的活性^[19],改变它的生物有效性,导致土壤重金属污染^[20],稀土矿及外围土壤中的重金属污染与稀土矿密切相关。目前,针对稀土矿山开采及周边土壤的调查研究仅限于小流域内土壤中的重金属或稀土元素,未对二者同时进行系统研究^[21-22],矿山生态修复需查清开采导致周边土壤中稀土和重金属的累积状况,因此,对土壤中稀土与重金属元素的地球化学特征研究,将为精确的环境评价和污染修复提供科学支撑。地累积指数法是20世纪60年代晚期发展起来用于研究。

收稿日期: 2021-07-02

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20190703)

作者简介: 徐春丽(1995-),女,新疆哈密人,硕士,主要从事矿山环境和地球化学方面的研究工作, E-mail: 2216307746@qq.com。

通信作者: 李旭光(1982-),男,黑龙江齐齐哈尔人,硕士,高级工程师,主要从事矿山地质环境方向研究, E-mail: john2011@163.com。

沉积物中重金属污染程度的定量指标,由于稀土元素在国家土壤环境质量标准中没有特定的指标^[23-24],所以利用地累积指数法评价稀土污染程度,同时,这一风险评价方法也可以反映重金属分布的自然变化特征,判别人为活动对环境的影响,是区分人为活动影响的重要参数^[25-26]。

本文基于上述工作基础,较为系统地总结了典型废弃离子型稀土矿山土壤中稀土和重金属的地球化学特征并进行了风险评估和来源识别,旨在为赣州废弃稀土矿山土壤修复提供科学依据^[27]。

1 研究区概况

本文以江西省赣州市龙南市足洞稀土矿为研究区(图1),研究区位于赣州市南部,地形、地貌以丘陵低山为主,海拔300~400 m,是我国东南丘陵区的典型代表。研究区属亚热带季风气候,温暖潮湿,四季分明,年平均降雨量1 510.8 mm。足洞稀土矿是我国离子型稀土矿的发现地和首采地,位于龙南县城东南方向,距离县城约10 km,矿区范围涵盖东江、汶龙、黄沙和关西四个乡镇。矿区及周边土地利用类型以林地、草地

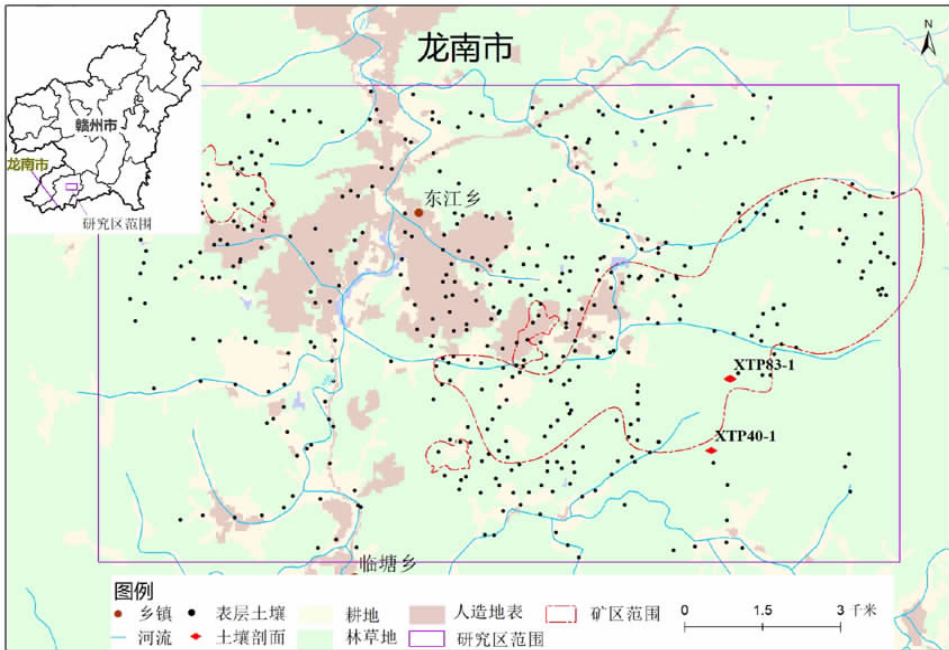


图1 赣州足洞稀土矿区采样点位置图

Fig. 1 Location map of sampling sites of Zudong rare earth mining area Ganzhou, East of China

为主,矿区周边有零星的村落和农田分布,矿山下游为县城。

2 样品采集与测试分析

2.1 样品采集和前处理

研究区表层土壤样品部署、采集和加工处理按照土地质量地球化学评价规范(DZ/T 0295—2016)要求,在足洞稀土矿区及周边地区共采集449件表层土壤样品,采样深度20 cm。网格采样,矿区按照9个/km²布设,非矿区但接近矿区地形较为平坦、通行条件较好的地区按照4个/km²取样,远离矿区、通行困难的林区适当降低采样密度,同时保证部署的网格内都有代表

性样品。在工作区选择通风良好、远离污染源的样品晾晒和加工场地,风干后用橡胶锤槌打至土壤自然粒级,过10目筛筛分,加工好的样品装入塑料自封袋待测。

2.2 样品元素含量测定

土壤中的Hg、As元素含量采用原子荧光法(AFS)测定,土壤中的稀土元素(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y)和Pb、Cd等重金属元素含量采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定。土壤样品测试分析在国家地质试验测试中心和中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所试验测试中心完成。

2.3 数据处理与分析

数据统计和空间分析使用 SPSS、ArcGIS 10.7 软件。土壤中元素含量数据根据平均值 ± 3 标准差剔除异常值,通过数据处理后得到地球化学数据满足几何正态分布,理论一致性较好^[28-29]。本文采用 Muller (1969) 提出的地累积指数法对矿区稀土和重金属污染情况进行评价^[30]。地累积指数(I_{geo})法不仅考虑了沉积成岩作用等自然过程造成的背景值的影响,也充分反映了人为活动造成的重金属污染^[31],计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2 [C_n/k \times B_n] \quad (1)$$

其中, C_n 表示元素 n 在土壤中的实测含量, B_n 是土壤中该元素的地球化学背景值,本文采用江西省土壤背景值数据^[32], k 为修正系数,一般取 1.5。

表 1 地累积指数(I_{geo})级别划分

Table 1 Classification for index of geo-accumulation

地累积指数(I_{geo})	分级	污染程度
$I_{geo} \leq 0$	0	无污染
$0 < I_{geo} \leq 1$	1	轻度—中等污染
$1 < I_{geo} \leq 2$	2	中等污染
$2 < I_{geo} \leq 3$	3	中等—强污染
$3 < I_{geo} \leq 4$	4	强污染
$4 < I_{geo} \leq 5$	5	强—极严重污染
$5 < I_{geo} \leq 10$	6	极严重污染

3 结果与讨论

3.1 表层土壤中稀土元素地球化学分布特征

龙南足洞稀土矿区及其周边共 449 件表层土壤样品中稀土元素含量统计参数见表 2。研究区内土壤中稀土元素含量空间分布差异较大。总稀土(表中 Σ REE 含 Y)含量分布范围为 86.64 ~ 2 512.59 $\mu\text{g/g}$,平均值为 392.19 $\mu\text{g/g}$,分别是江西土壤背景值(228.9 $\mu\text{g/g}$)和全国土壤背景值(187.6 $\mu\text{g/g}$)的 1.71 和 2.09 倍。稀土元素平均含量累积顺序依次为:Eu < Lu < Tm < Tb < Ho < Pr < Sm < Er < Yb < Gd < La < Dy < Nd < Ce < Y,稀土以 Y、Ce、Nd 三种元素为主,占稀土总量的 63%,其中 Y 占 42%,平均含量是全国土壤背景值(22.90 $\mu\text{g/g}$)的 7.20 倍,为含量最高的稀土元素。LREE 含量范围为 41.89 ~ 834.04 $\mu\text{g/g}$,平均值为 130.10 $\mu\text{g/g}$,是江西土壤背景值(143.2 $\mu\text{g/g}$)的 0.91 倍;HREE 含量范围为 16.41 ~ 1781.96 $\mu\text{g/g}$,平均值

为 262.09 $\mu\text{g/g}$,是江西土壤背景值(37.2 $\mu\text{g/g}$)的 7.05 倍。LREE/HREE 比值范围为 0.14 ~ 5.02,平均值为 0.96,表明土壤中稀土类型以重稀土为主,与研究区富钇重稀土矿的地质背景一致^[33-35]。

表 2 足洞矿区及周边土壤中稀土元素含量统计

Table 2 Statistics of rare earth elements in soil and surrounding area of Zudong mining area

元素	最小值	最大值	平均值	中位数	标准差	变异系数	江西表层土壤背景值	全国土壤背景值
La	0	279.09	23.16	20.36	23.11	1	45.00	39.7
Ce	0	338.25	42.55	37.97	37.12	0.87	79.9	68.4
Pr	1.14	56.07	8.69	8.26	3.86	0.44	10.34	7.17
Nd	5.79	195.62	39.35	39.54	14.51	0.37	33.33	26.4
Sm	2.48	99.81	15.74	16.28	7.34	0.47	6.64	5.22
Eu	0	6.04	0.61	0.5	0.67	1.1	1.02	1.03
Gd	1.98	134.17	19.97	20.69	10.52	0.53	6.01	4.6
Tb	0.33	29.1	4.23	4.41	2.44	0.58	0.9	0.63
Dy	2.01	197.81	28.96	29.81	17.01	0.59	6.27	4.13
Ho	0.4	38.26	5.83	6.1	3.43	0.59	1.22	0.87
Er	1.22	108.9	16.23	16.95	9.55	0.59	3.9	2.54
Tm	0.22	20.03	2.72	2.84	1.63	0.6	0.49	0.37
Lu	0.28	22.98	2.71	2.81	1.67	0.62	0.51	0.36
Y	8.37	1091.77	164.92	171.5	98.84	0.6	34.2	22.9
Σ REE	86.64	2512.59	392.19	401.71	163.72	0.42	228.9	187.6
LREE	41.89	834.04	130.1	119.27	71.14	0.55	176.12	143.2
HREE	16.41	1781.96	262.09	273.77	155.01	0.59	55.88	37.2
$\frac{LREE}{HREE}$	0.14	5.02	0.96	0.46	1.13	1.18	-	-

注:元素含量单位为 $\mu\text{g/g}$, Σ REE 为不含 Pm、Sc 的 15 个稀土元素的总量,LREE 为轻稀土元素 La ~ Eu,HREE 为 Gd ~ Lu + Y,全国土壤背景和江西省土壤背景参考《中国土壤元素背景值》^[32]。

3.2 表层土壤中稀土元素风险评价

研究区表层土壤稀土元素的地累积指数计算结果如图 2,轻重稀土污染程度差别明显。各稀土元素平均 I_{geo} 值由大到小为:Tm(1.56) > Lu(1.52) > Yb(1.41) > Tb(1.37) > Ho(1.36) > Y(1.35) > Dy(1.30) > Er(1.16) > Gd(0.93) > Sm(0.49) > Nd(-0.42) > Pr(-0.92) > Eu(-1.51) > Ce(-1.67) > La(-1.99),均在 2 级范围内。除 Sm 外轻稀土系列(La ~ Eu)有 95.92% 在 0 级范围内,属无污染等级,1、2、3 级在零星地区出现,分别占 3.46%、0.60%、

0.02%,属轻度-中等污染至中等-强污染程度,Sm元素和重稀土系列(Gd~Y)分别有99.55%和74.44%在0-2级水平内,其中重稀土有24.91%达到3级污染水平。区内稀土总量与轻稀土呈现相似的分布模式, Σ REE有98.43%达到1级,属无污染至轻度-中等污染等级,总体而言,地累积指数评价结果显示稀土元素对土壤并不存在明显的污染。

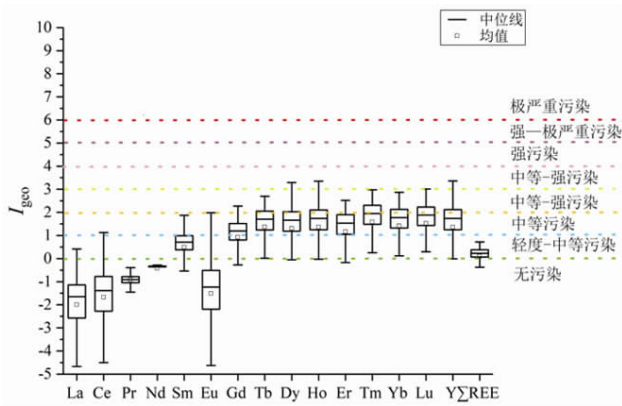


图2 稀土元素地累积指数箱线图

Fig. 2 Boxplot of geo-accumulation index of rare earth elements

为探究区内表层土壤中稀土元素的生态风险来源,分别在稀土矿区(XTP83-1)及非矿区(XTP40-1)采集花岗岩风化壳成土母质的深层土壤剖面进行地累积指数评价,结果如图3所示,矿区内轻稀土元素 I_{geo} 值有79.27%在0和1级内,Sm元素部分样品达到

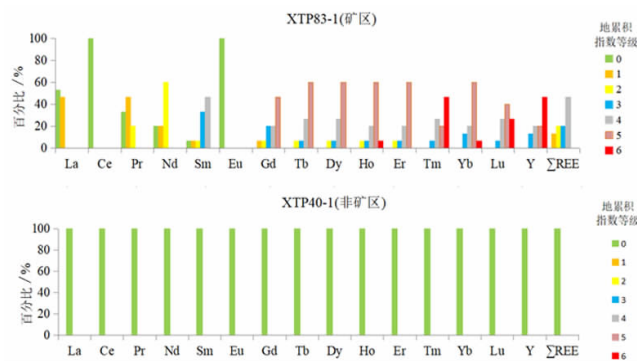


图3 土壤剖面XTP83-1(矿区)和XTP40-1(非矿区)稀土元素地累积指数值在各污染等级中的占比

Fig. 3 Percentages of I_{geo} of rare earth elements in soil profiles XTP83-1 (mining area) and XTP40-1 (non-mining area) in different pollution levels

4级,重稀土元素 I_{geo} 值变化较大,从1-6级不等,其中Ho、Tm、Yb、Lu、Y共有14.81%达到6级且主要集中在深层剖面的中部至底部,这与矿区以重稀土为主密切相关,因稀土赋存在黏土矿物中,矿山开采加速了稀土元素的释放,与非矿区剖面内所有稀土元素的地累积指数等级都属无污染形成鲜明对比。

3.3 表层土壤中重金属元素地球化学元素空间分布特征

足洞稀土矿区及周边表层土壤中的pH值分布范围为4.45~8.09,平均值为5.43,属典型的南方丘陵红壤,pH值在矿区整体以强酸性和酸性为主,远离矿区桃江两岸以中性-碱性为主。表层土壤中重金属元素(表3)平均含量依次为:Pb>Zn>Cr>Cu>Ni>As>Cd>Hg。Pb和Zn的平均含量分别是江西土壤背景值的2.59、1.19倍,Cd、Hg、Cr元素的平均含量为0.13 μg/g、0.09 μg/g、46.97 μg/g,分别是江西土壤背景值的1.18、1.13、1.02倍,其他重金属As、Cu、Ni的平均含量都低于江西土壤背景值。从标准差和变异系数可见,龙南地区土壤重金属元素变异系数和离散程度较大,除Zn、Cd、Cu的变异系数未超过100%,属中等变异外,其余重金属的变异系数均大于1,属高强度变异范围,变异系数由大到小为:Hg>Ni>Pb>Cr>As>Cd>Cu>Zn,其中Hg、Pb、Ni元素变异系数相对较大,表明这三种元素在区域内分布极不均匀,可能原因是受人类活动干扰较大,或原始地质背景中重金属含量较高,Zn的变异系数小于0.4,表明该元素在区域内分布较为均匀。

3.4 表层土壤中土壤重金属污染评价

研究区内重金属元素平均 I_{geo} 为:Pb(0.32)>Zn(-0.31)>Cd(-0.68)>Hg(-1.07)>Cu(-1.30)>Cr(-1.49)>Ni(-1.50)>As(-1.90),表明矿区内除Pb属于轻度-中等污染外,其他重金属元素均是无污染。表4为不同污染等级的重金属占总样品的百分比,Pb元素污染占比最大,53.45%点位属于轻度-中等污染至强污染;有401件样品中的Hg元素属无污染等级,占总数的89.31%,零星出现7个点位达到2级;Cr、Pb、Ni元素分别有1个采样点位达到4级,占0.22%,属强污染。总体而言,矿区及周边土壤受污染程度很小,除Pb元素外,Zn、Cr、Cd、Cu、Ni、Hg、As元素中80.05%点位处于无污染水平。

表 3 足洞矿区及周边土壤中重金属含量统计

Table 3 Statistics of heavy metal contents in soil and surrounding area of Zudong mining area

元素	最小值	最大值	平均值	中位数	标准差	变异系数	赣州市表层土壤背景值	江西省表层土壤背景值	样品数
Cd	0.02	1.12	0.13	0.09	0.13	0.98	0.09	0.11	449
Hg	0.00	3.92	0.09	0.06	0.28	3.14	0.06	0.08	
As	0.85	81.24	8.55	5.45	10.04	1.17	8.85	14.90	
Pb	12.01	2 164.00	83.60	54.14	116.95	1.40	34.19	32.30	
Cr	2.31	688.00	46.97	28.70	61.49	1.31	34.56	45.90	
Cu	2.04	129.76	18.90	13.93	17.06	0.90	15.17	20.30	
Ni	0.59	334.22	18.46	9.97	27.26	1.48	12.35	18.90	
Zn	18.83	198.60	82.66	80.09	29.90	0.36	58.05	69.40	

注:元素含量单位为 $\mu\text{g/g}$ 。

表 4 重金属元素地累积指数分级频率分布表

Table 4 Graded frequency distribution table of geo-accumulation index of heavy metals

分级	地累积指数	污染程度	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn	Ni
0	$I_{\text{geo}} \leq 0$	无污染	93.32	77.51	74.16	77.73	89.31	46.33	69.49	78.84
1	$0 < I_{\text{geo}} \leq 1$	轻度-中等污染	4.68	17.15	22.05	20.27	9.13	23.39	29.40	16.93
2	$1 < I_{\text{geo}} \leq 2$	中等污染	2.00	3.56	2.45	1.78	1.56	24.28	1.11	3.12
3	$2 < I_{\text{geo}} \leq 3$	中等-强污染	0.00	1.78	1.11%	0.22	0.00	5.57	0.00	0.89
4	$3 < I_{\text{geo}} \leq 4$	强污染	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.22	0.00	0.22
5	$4 < I_{\text{geo}} \leq 5$	强-极严重污染	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6	$5 < I_{\text{geo}} \leq 10$	极严重污染	0.00	0.0	0.00	0.00	0.00	0.0	0.00	0.00

注:元素单位为百分比(%)。

为进一步评价研究区土壤重金属的污染程度和风险,本文以《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)规定的筛选值作为土壤重金属污染程度评价标准进行评价。将各点位的每种重金属含量值与农用地类型的筛选值、管制值对比,对土壤进行质量类别划分,如图 4 所示,As、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、Hg 元素没有超过管制值且低于筛选值的点位分别占 97.55%、93.54%、96.66%、96.88%、96.55%、

96.44%、99.33%,属优先保护等级;Pb 元素超过 60% 低于筛选值,有 38.31% 介于筛选值和管制值之间,该类土壤对农产品质量安全、农作物生长或流域生态环境可能存在风险,原则上采取安全利用措施,超过管制值的点位有 2 处,位于矿区内部。可以看出 8 种重金属元素 99.94% 点位未超过管制值,表明区域内土壤重金属污染风险极低。因此,在矿山土壤修复中应根据修复后的用途,重点关注土壤 Pb 污染修复。

为更好地揭示表层土壤中重金属元素的控制因素,对矿区和非矿区内剖面样品中的重金属进行地累积指数分析评价。矿区土壤剖面(XTP83-1)和非矿区剖面(XTP40-1)内的重金属元素地累积指数分级如图 5 所示,除 As、Cd、Pb 元素外,其他重金属元素由表层到 150 cm 处均属无污染等级,Zn 和 As 元素处于中等污染范围内,Pb 元素 I_{geo} 最大,属中等-强污染至强污染等级,三者 在 矿区 剖面 90 cm 处是整个剖面内该元素的污染最大部位。非矿区土壤剖面所有重金属元素的地累积指数等级均在 2 级以内,且 As、Cd、Pb 元素在整个剖面都属无污染等级。

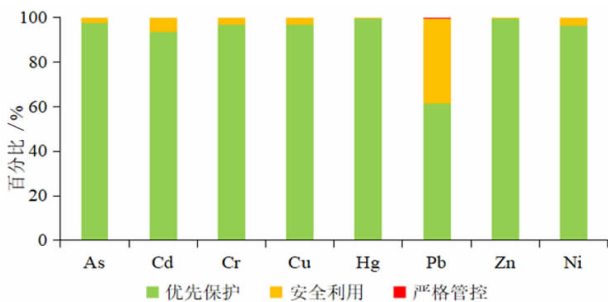


图 4 足洞稀土矿区及周边土壤中重金属环境质量状况
Fig. 4 Environmental quality of heavy metals in soils of rare earth mining area and surrounding area in Zudong

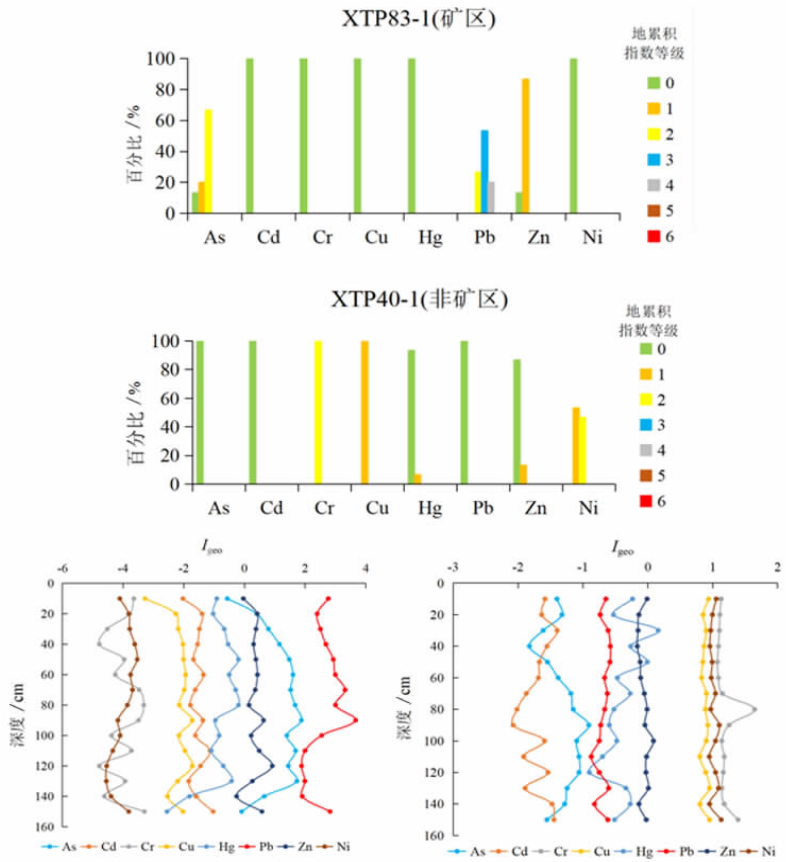


图5 土壤剖面 XTP83-1(矿区)和 XTP40-1(非矿区)重金属元素地累积指数值在各污染等级中的占比
 Fig. 5 Percentages of I_{geo} of heavy metals in soil profiles XTP83-1 (mining area) and XTP40-1 (non-mining area) indifferent pollution levels

3.5 土壤中稀土与重金属元素的来源识别

3.5.1 聚类、主成分分析

采用 SPSS 软件对龙南地区土壤样品中的稀土元素进行 R 型聚类分析,结果如图 6,横线代表距离,横线越长,亲缘关系越远^[36]。当距离在 15 左右时,重金属 Zn、Cd 与稀土元素 Sm、所有钇族元素聚为一类,表明这 10 种元素具有较近的亲缘关系,在地累积指数评价中 Sm 与重稀土元素等级相差不大,且在轻稀土系列中污染等级最高;重金属 Pb、As、Hg 与稀土元素所有钇族元素在距离为 23 左右时被聚为一类,这三种元素属于亲硫元素,易极化,他们与重稀土具有关联性。Pr 和 Nd 也被聚为一类,它们均属于铈组稀土,具有低的原子序数,较小的质量。Eu 在距离为 6 左右时与 La、Ce 聚为一类。当距离为 23 左右时,重金属 Cr、Ni、Cu 与所有稀土元素钪族元素聚为一类,他们都属于亲铁元素。聚类分析进一步解释了土壤中的稀土元素与重金属间的内在关系,轻重稀土与重金属元素组合具有差异性,影响着土壤中不同重金属的迁移、富集,为矿区土壤稀土和重金属元素产生的污染更有针对性的

进行修复治理。

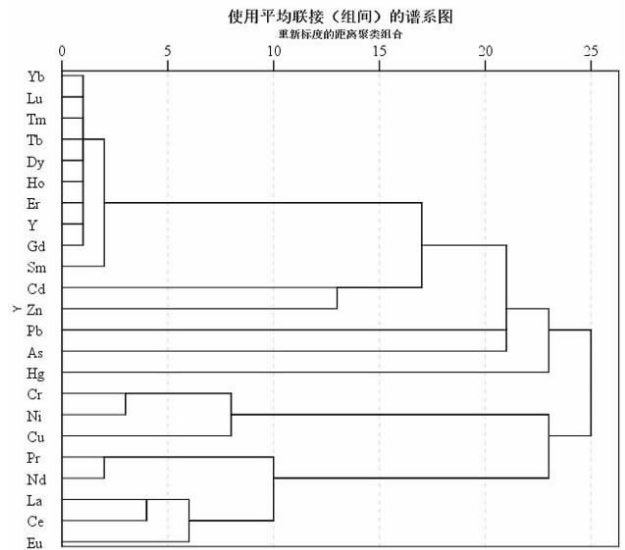


图6 足洞稀土矿区及周边土壤中稀土与重金属元素聚类谱系(R型)
 Fig. 6 Cluster pedigree of rare earth and heavy metal elements in the soil of the rare earth mining area and its surrounding area in Zudong (R Type)

为进一步分析土壤中稀土和重金属污染来源,采用主成分分析法(Principal Component Analysis, PCA)进行来源解析,对废弃稀土矿区及周边土壤中复杂稀土和重金属成分重新组合,归纳为几个主成分,用于解释污染物的主要来源。对土壤稀土和重金属进行 KMO(Kaiser - Meyer - Olkin)和 Bartlett 球形度检验, KMO 值为 0.805 > 0.5,显著性为 (Sig) 为 0.000 < 0.001,说明所选指标适宜进行主成分分析^[37]。为了便于解释,用凯撒正态化最大方差法对因子进行旋转,使因子系数向 1 和 0 靠近。四个主成分累积方差为 82.165%,第一主成分 PC1 和第二主成分 PC2 的累计贡献率为 64.560%,第三主成分 PC3 和第四主成分 PC4 累积贡献率为 17.605%。

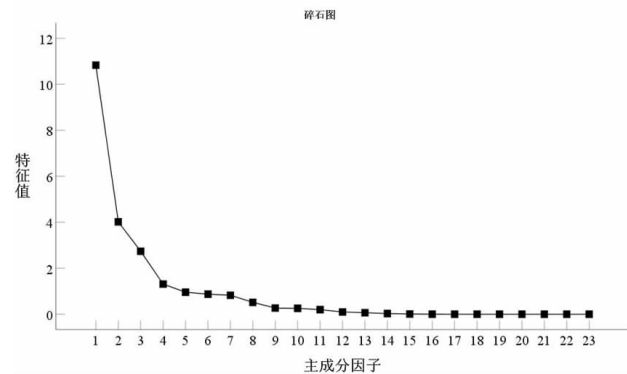


图 7 足洞稀土矿区及周边表层土壤样品主成分分析碎石图
Fig. 7 Principal component analysis scree plot of surface soil samples in and around the rare earth mining area of Zudong

在 PC1 - PC2 投影图中(图 8a),第一主成分的贡献率为 47.093%,其中重稀土元素(Eu 除外)和 Sm 在 PC1 上具有较高载荷,重稀土除 Gd 外在 PC2 表现为负载荷;第二主成分的贡献率为 17.467%,轻稀土元素 La、Ce、Pr、Nd、Eu 在 PC2 上具有较高载荷的,第一和第二主成分共同解释了与地质背景相关的因素对土壤元素控制中占主导地位。

从 PC3 - PC4 投影图中看出(图 8b),第三主成分的贡献率为 11.904%,其中 Cr、Cu 和 Ni 的载荷较高,这些元素都属于过渡金属元素,容易形成配合物,性质上趋向一类,Cr 和 Ni 抗风化能力强,在岩石风化过程中常以原生矿物存在于土壤中,早期认为土壤中 Cr 和 Ni 受人为影响较小,其主要来源于土壤母质及风化产物累积的重金属^[38-39],因此认为是自然来源。第四主成分的贡献率为 5.701%,包括 Cd、Pb、Hg、As、Zn 元素,结合聚类分析它们与重稀土聚为一类,可进一步推断第四主成分代表矿区土壤母质与离子型稀土开采等人为来源共同作用。

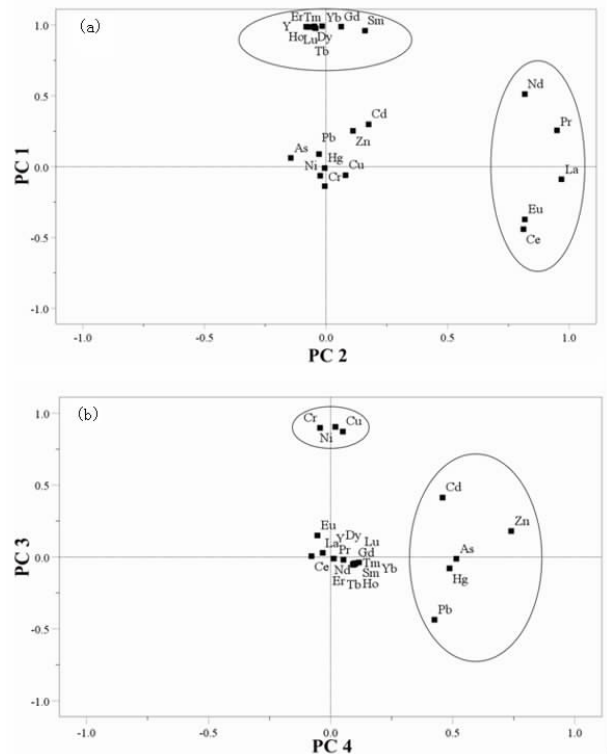


图 8 足洞稀土矿区及周边土壤表层样品主成分分析(a) PC1 - 2, (b) PC3 - 4 载荷投影图

Fig. 8 Principal component analysis (a) Plot of loading on factor 1 to 2, (b) Plot of loading on factor 3 to 4 of surface soil samples in and around the rare earth mining area in Zudong

3.5.2 矿区及非矿区垂向土壤剖面

图 10 是稀土矿区及周边垂向剖面土壤铅和稀土元素浓度变化规律图,可看出在矿区范围内,表层土内总稀土(\sum REE)含量为 1 177 $\mu\text{g/g}$,在距地面 50 ~ 100 cm 内,总稀土含量在 3 200 ~ 3 600 $\mu\text{g/g}$ 之间,而非矿区稀土含量明显减少,含量在 145 ~ 240 $\mu\text{g/g}$,表明矿山开采释放了赋存于黏土矿物中的稀土元素,在地表和垂向上表现为较高的稀土含量。

重金属元素 Pb 在稀土矿区和非矿区表层和垂向分布上呈现不同特点,矿区内 Pb 含量整体水平远高于非矿区,是其数倍甚至是数十倍,随着深度的增加先升高后降低,且在深度为 90 cm 的地方达到最高值,而非矿区垂向分布较为均匀,表明矿区的背景值高,验证了 Pb 的来源是形成离子型稀土矿的花岗岩原岩,且在矿山开发利用之后,在土壤层的某个层位富集。在非矿区 Pb 含量处于较低水平随着深度的增加变化不大,因此 Pb 元素垂向分布主要受控于地质背景且区内人类活动对 Pb 影响不大。

对土壤稀土元素与 Pb 作相关性分析,结果显示土壤 Pb 与 HREE,相关系数为 0.159,在 $P=0.01$ 水平上均存在正相关,并且明显大于与 LREE 的相关系数

(-0.044),意味着重稀土与铅元素的关系更为密切。矿区均为花岗岩风化壳,非矿区土壤剖面 15 cm 为砂质黏土,底部也是花岗岩风化壳,稀土元素就在花岗岩中矿化富集(见图 10),重金属元素 Pb 和 Σ REE 含量在 60 ~ 100 cm 处含量均较高,这与稀土开采过程中与矿物伴生的重金属元素势必发生迁移转化,大量浸矿剂氨氮的残留会改变土壤重金属的生物有效性,特别是引起 Pb 的活化,矿区稀土富集趋势与重金属元素 Pb 分布特征具有一定的相关性。

中国华南地区广泛分布的花岗岩是稀有及多金属元素富集区域之一(见表 5)^[40],特别是 HREE、Pb、K 等元素^[41],研究区位于华南—右江造山带(见表 6),花岗岩中 Pb 元素丰度与其他微量元素的丰度值相比,含量均高于维氏丰度,该岩体在印支期和燕山期 Pb 含量较高,它的丰度奠定了研究区内花岗岩风化淋滤后风化壳中 Pb 元素分布的物质基础。

江西龙南稀土土风化壳发育于燕山早期白云母花岗岩和黑云母花岗岩中^[44],土壤主要由花岗岩风化作用形成,对表生地球化学作用密切相关的重金属来说成

表 5 华南地区不同时期花岗岩重金属元素平均含量^[42]

Table 5 Average content of heavy metal elements in granite of South China in different periods

元素	加里东期	海西期	印支期	燕山期
Pb/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	37	36	78	54

表 6 中国不同构造单元花岗岩类的元素丰度

Table 6 Element abundance of granitoids in different tectonic units in China

单元	Nc	Ns	Pb/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
华南—右江造山带	172	1220	32
天山—兴安造山系	138	1259	19
中朝准地台	196	1883	23
昆仑—祁连—秦岭造山带	94	716	28
滇藏造山系	68	343	22
扬子准地台	89	643	27
喜马拉雅造山带	10	15	17

注:数据引自史长义等^[43],2007。Nc 为组合样数,Ns 为采集样品数。

土母岩内部的元素含量直接控制了土壤中重金属的初始含量^[45],以花岗岩为成土母质的背景区 Pb 易被含 K 的矿物捕获,花岗岩的原生矿物中含有大量长石矿物,往往呈现一定的富集^[46]。图 9 中虚线表示矿区范围,Pb 元素在矿区及周边含量最高,向远离矿山的方向递减,呈辐射状,说明重金属 Pb 来源于成矿母岩,由于稀土矿的开采加速释放了矿床内的 Pb 元素,经过迁移转化,有向周边土壤扩散的现象。Pb 元素超标会由土壤转入农作物中,摄入过多导致人体、动物的机体免疫力降低,当人体内血铅质量比达到 600 ~ 800 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时会表现为头晕、头疼、记忆力减退和腹疼等一系列症状^[47],因此必须对 Pb 关注并采取修复措施。

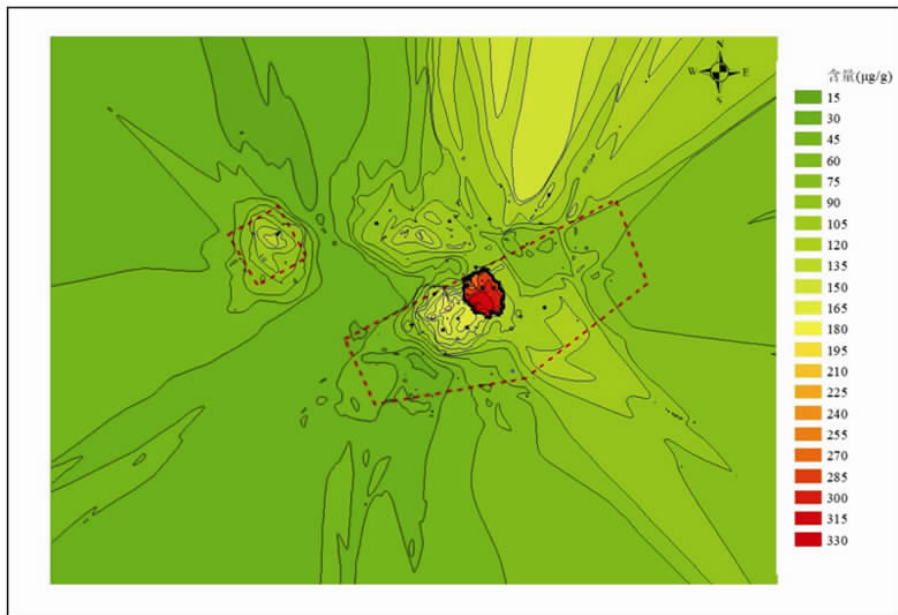


图 9 龙南稀土矿区及周边土壤中 Pb 等值线图

Fig. 9 Pb contour map of soil in and around Longnan rare earth mining area

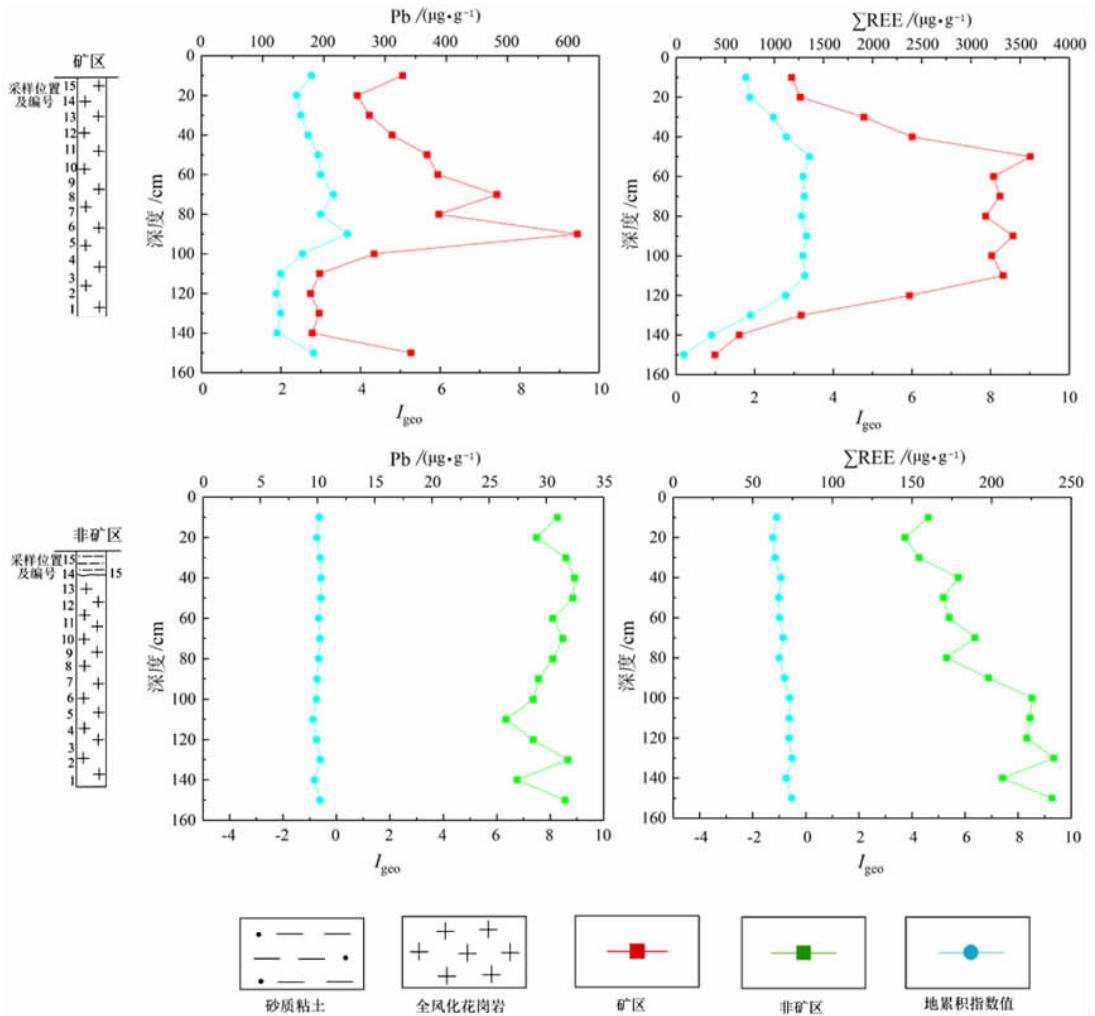


图 10 Pb 和 Σ REE 在矿区及非矿区土壤剖面的岩性和含量对比图

Fig. 10 Comparison of lithology and content of Pb and Σ REE in soil profiles of mining area and non-mining area

4 结论

通过对赣州典型稀土矿山及周边表、深层土壤地球化学调查,初步查清了矿区及周边 135 km² 内土壤中稀土元素和 Pb、Cd 等重金属的地球化学特征,结合多元统计方法追溯了重金属来源,利用地累积指数法评价了稀土和重金属的潜在风险。主要结论如下:

(1) 废弃矿山和周边土壤中总体以 Y、Ce、Nd 三种稀土元素为主,占总稀土的 63%,其中稀土元素 Y 含量最高,是全国背景值(22.90 μg/g)的 7.20 倍。地累积指数风险评价显示除 Sm 外轻稀土元素(La ~ Eu) 95.92% 在 0 级范围内,重稀土系列(Gd ~ Y) 74.44% 在 0-2 级水平内,24.91% 达到 3 级污染水平,总体表明稀土元素对土壤并不存在明显的污染。

(2) 土壤中重金属元素 Pb 平均含量是江西土壤背景值的 2 倍,其余 Zn、Cd、Hg、Cr、As、Cu、Ni 元素是背景值的 1.2 倍以内或小于背景值,地累积指数评价

和土壤环境质量分类显示,Pb 元素污染占比最大且 2 处出现严格管控类型外,其它重金属元素 80.05% 处于无污染水平,土壤受污染程度很小。

(3) 矿区及周边土壤中的 Pb 来自于花岗岩风化壳成土母质,由于稀土矿开采加速释放了矿床内的 Pb 元素,应当关注和控制 Pb 污染。在进行矿区土壤修复过程中,应采取源头消减和阻控等修复方法和措施。

致谢: 样品测试分析由国家地质实验测试中心和中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所实验测试中心检测人员完成,审稿专家对本文提出了宝贵的修改意见,在此向他们致以谢忱!

参考文献:

[1] 赖丹,吴一丁. 南方离子型稀土产业发展现状、问题及出路——以赣州为例[J]. 稀土,2019,243(4):143-151.
 [2] 邓国庆,杨幼明. 离子型稀土矿开采提取工艺发展述评[J]. 稀土,2016,37(3):129-133.
 [3] 宋祥兰,王兰英,邝先松,等. 赣南废弃稀土矿区植被恢复模式试验

- [J]. 中南林业科技大学学报, 2015, 35(6): 58-62.
- [4] YANY X J, LIN A, LI X L, et al. China's ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation [J]. *Environmental Development*, 2013, 8: 131-136.
- [5] 刘斯文, 黄园英, 朱晓华, 等. 离子型稀土采矿对矿山及周边水土环境的影响[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(6): 25-32.
- [6] HUA S Y, TAO M L, QING S L, et al. Compound leaching behavior and regularity of ionic rare earth ore [J]. *Powder Technology*, 2018, 333: 106-114.
- [7] 周夏飞, 朱文泉, 马国霞, 等. 江西省赣州市稀土矿开采导致的水土保持价值损失评估[J]. *自然资源学报*, 2016, 31(6): 982-993.
- [8] 陈卫平, 杨阳, 谢天, 等. 中国农田土壤重金属污染防治挑战与对策[J]. *土壤学报*, 2018, 55(2): 261-272.
- [9] 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.
- [10] 王秀丽, 张哲源, 李恒凯. 离子型稀土矿开采的环境影响及治理措施[J]. *国土与自然资源研究*, 2020(2): 20-22.
- [11] 金姝兰, 黄益宗. 稀土元素对农田生态系统的影响研究进展[J]. *生态学报*, 2013, 33(16): 4836-4845.
- [12] VERA H, MONTSERRAT G, ELENA M T, et al. Measurement of cerium in human breast milk and blood samples [J]. *Journal of Trace elements in Medicine and Biology*, 2010, 24(3): 193-199.
- [13] RIM K T, KOO K H, PARK J S. Toxicological evaluations of rare earths and their health impacts to workers: a literature review [J]. *Safety and Health at Work*, 2013, 4(1): 12-26.
- [14] 刘莉, 戴纪强, 志强, 等. 稀土对人体健康损害研究进展[J]. *中国职业医学*, 2019, 46(5): 625-627+632.
- [15] LIANG T, LI K X, WANG L Q. State of rare earth elements in different environmental components in mining areas of China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(3): 1499-1513.
- [16] ISMAIL B, REDZUWAN Y, CHUA R S, et al. Radiological impacts of the amang processing industry on neighbouring residents [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2001, 54(3): 393-397.
- [17] GWENZI W, MAUGORI L, DANHA C, et al. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 636: 299-313.
- [18] 郭钟群, 赵奎, 金解放, 等. 离子型稀土矿环境风险评估及污染治理研究进展[J]. *稀土*, 2019, 40(3): 115-126.
- [19] 李小飞, 陈志彪, 陈志强, 等. 南方稀土采矿地土壤和蔬菜重金属含量及其健康风险评价[J]. *水土保持学报*, 2013, 27(1): 146-151.
- [20] 闫振丽. 离子型稀土矿开采过程中铅活化过程的研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2015.
- [21] 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.
- [22] 师艳丽, 张萌, 姚娜, 等. 江西南南县离子型稀土尾矿周边水体氮污染状况与分布特征[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(1): 94-103.
- [23] 温晓倩, 梁成华, 姜彬慧, 等. 我国土壤环境质量标准存在问题及修订建议[J]. *广东农业科学*, 2010, 37(3): 89-94.
- [24] 周彩云, 张崧, 赵小敏, 等. 赣南某原地浸析稀土尾矿复垦前后土壤质量变化[J]. *农业资源与环境学报*, 2019, 36(1): 89-95.
- [25] HAZZEMAN, HARIS, JUEN L, et al. Geo-accumulation index and contamination factors of heavy metals (Zn and Pb) in urban river sediment. [J]. *Environmental geochemistry and health*, 2017, 39: 1259-1271.
- [26] 滕彦国, 庾先国, 倪师军, 等. 应用地质累积指数评价沉积物中重金属污染: 选择地球化学背景的影响[J]. *环境科学与技术*, 2002(2): 7-9+48.
- [27] LIU S W, LIU X D, TAN K Y, et al. Characteristics of soil pollution caused by mining in ion-absorbed rare earth mines and crucial issues of the polluted soil restoration: a case study of longnan rare earth mines [J]. *South China*, 2014, 3248: 2564-2569.
- [28] 陈文轩, 李茜, 王珍, 等. 中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价[J]. *环境科学*, 2020, 41(6): 2822-2833.
- [29] 杨忠芳, 余涛, 冯海艳, 等. 区域生态地球化学评价数据的统计方法[J]. *地质通报*, 2007(11): 1405-1412.
- [30] MULLER G. Index of geoaccumulation in sediments of the rhine river [J]. *GeoJournal*, 1969, 2(3): 109-118.
- [31] 陈翠华, 倪师军, 何彬彬, 等. 江西德兴矿集区水系沉积物重金属污染的时空对比[J]. *地球学报*, 2008(5): 639-646.
- [32] 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.
- [33] 池汝安, 田君. 风化壳淋积型稀土矿评述[J]. *中国稀土学报*, 2007(6): 641-650.
- [34] 陶继华, 李武显, 李献华, 等. 赣南龙源坝地区燕山期高分异花岗岩年代学、地球化学及锆石 Hf-O 同位素研究[J]. *中国科学: 地球科学*, 2013, 43(5): 770-788.
- [35] JIANG S Y, HUIMIN S, XIONG Y, et al. Spatial-temporal distribution, geological characteristics and ore-formation controlling factors of major types of rare metal mineral deposits in China [J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2020, 94(6): 1757-1773.
- [36] KUMAR M, GOSWAMI R, AWASTHI N, et al. Provenance and fate of trace and rare earth elements in the sediment-aquifers systems of Majuli River Island, India [J]. *Chemosphere*, 2019, 237: 124477-.
- [37] 王慧, 简绍勇, 李娟, 等. 三种统计分析方法在数学建模中的应用浅谈[J]. *科学咨询(教育科研)*, 2020(10): 95-96.
- [38] 刘硕, 吴泉源, 曹学江, 等. 龙口煤矿区土壤重金属污染评价与空间分布特征[J]. *环境科学*, 2016, 37(1): 270-279.
- [39] 王幼奇, 白一茹, 王建宇. 引黄灌区不同尺度农田土壤重金属空间分布及污染评价: 以银川市兴庆区为例[J]. *环境科学*, 2014, 35(7): 2714-2720.
- [40] 中国科学院贵阳地球化学研究所. 华南花岗岩类的地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [41] 史长义, 迟清华, 冯斌, 等. 中国花岗岩类地球化学图的多元素区域分布模式研究[J]. *地质论评*, 2015, 61(2): 417-424.
- [42] 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.
- [43] 史长义, 鄢明才, 迟清华. 中国不同构造单元花岗岩类元素丰度及特征[J]. *地质学报*, 2007(01): 47-59.
- [44] 杨主明. 江西龙南花岗岩稀土风化壳中黏土矿物的研究[J]. *地质科学*, 1987(1): 70-80+103.
- [45] 房增强. 铅锌矿区土壤重金属污染特征及稳定化研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2016.
- [46] 王昌宇. 湖南典型地区土壤中铅等元素污染来源探讨[D]. 北京: 中国地质大学, 2016.
- [47] 李广云, 曹永富, 赵书民, 等. 土壤重金属危害及修复措施[J]. *山东林业科技*, 2011, 41(6): 96-101.

Geochemical Characteristics of Rare Earth and Heavy Metal Elements in Ion – type Rare Earth Mining Area and Surrounding Soil

XU Chunli^{1,2}, LIU Siwen^{1,3}, WEI Jixin^{1,2}, HUANG Yuanying^{1,3}, MA Jiabao¹, ZENG Pusheng^{1,3}, LI Xuguang⁴

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

2. China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China;

3. Key Laboratory of Ministry of Natural Resources for Eco – geochemistry, Beijing 100037, China;

4. Shenyang Center of Geological Survey, China Geological Survey, Shenyang 110034, Liaoning, China

Abstract: In the late 1960s, China's ion – type rare earth ore was first discovered and mined in Ganzhou, Jiangxi Province. In the long – term mining process, it has a continuous impact on the ecological environment of the mining area and the surrounding water and soil. In this paper, the soil geochemical survey and risk assessment of the ion – type rare earth ore in Southern Jiangxi Province and its surrounding areas were carried out. The results showed that the content of heavy rare earth in soil was significantly higher than that of light rare earth, and the content of Y was 7.2 times of the national background value (22.90 $\mu\text{g/g}$), accounting for the highest proportion. The I_{geo} mean of geo – accumulation index evaluation showed that 77.44% of HREE and 99.55% of Sm were non – pollution to medium pollution, and 95.92% of LREE was non – pollution. Except for Pb at mild to moderate pollution levels, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Zn and Ni were all non – polluting. Compared with the pollution risk screening value of agricultural land, the exceeding rate of heavy metals in the samples was 7.35%, and the ecological risk of heavy metals in the soil was low. The statistical results show that there is a good correlation between rare earth content and heavy metal pollution. The geological background of granite weathering crust dominates the control of rare earth and heavy metal Pb, which means that the higher the content of heavy rare earth is, the greater the Pb pollution may be. Therefore, it is necessary to pay attention to the geochemical characteristics and distribution of Pb elements in mine soil remediation, and adopt reasonable remediation technologies and means.

Key words: ion – type rare earth ore; heavy metals; geo – accumulation index; Ganzhou; geochemical characteristics

引用格式:徐春丽,刘斯文,魏吉鑫,黄园英,马嘉宝,曾普胜,李旭光. 离子型稀土矿区及周边土壤中稀土、重金属元素的地球化学特征[J]. 矿产保护与利用,2021,41(4):1–11.

Xu CL, Liu SW, Wei JX, Huang YY, Ma JB, Zeng PS and Li XG. Geochemical characteristics of rare earth and heavy metal elements in ion – type rare earth mining area and surrounding soil[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(4): 1 – 11.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn