

稀土元素在土壤中的环境化学行为及其生物效应

丁友超¹, 刘国庆¹, 王晓蓉²

(1. 南京化工大学理学院, 江苏 南京 210009; 2. 南京大学环境科学院, 江苏 南京 210093)

摘要: 综述了目前关于土壤中稀土元素的形态分布、环境化学行为和植物富集等方面的研究。重点讨论了各种因素(pH、Eh、HU、FA、EDTA)对土壤中稀土的吸附解吸和迁移转化的影响。

关键词: 稀土元素; 吸附解吸; 迁移转化; 植物富集

中图分类号: O614.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 – 0267(2002)06 – 0567 – 03

Environmental Chemical Behaviors of Rare – Earth Elements in Soil and Their Biological Effects

DING You-chao¹, LIU Guo-qing¹, WANG Xiao-rong²

(1. Technical College, Nanjing Chemical Engineering University, Nanjing 210009, China; 2. Environment Science College, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: At present, it is necessary for environmental research to find out the behavior and bioavailability of REEs in soil in China. In the present paper, several REEs – related wok, concerning the modal distribution, chemic behavior and concentrations of REEs in flora are given. In addition, many parameters including pH, Eh, HA, FU, EDTA could influence the adsorption, desorption, translocation and transformation of REEs in soil were also described.

Keywords: REEs; adsorption and desorption; translocation and transformation; concentration in flora

“九五”开始到 20 世纪末是我国稀土农用事业走向成熟和发展的时期, 农用总施用面积突破 667 万 $\text{hm}^{2[1,2]}$ 。大规模和大面积地使用稀土, 直接与人们的生活相关, 对稀土的环境化学行为和对生态环境及人类影响的研究, 将成为我国特有的环境问题而引起人们的极大关注。本文在综合理解现今稀土在土壤 – 植物体系中的研究成果的基础上, 就稀土元素在土壤中的来源、分布、吸附解吸、迁移转化等环境化学行为以及在植物中的富集效应作些介绍和讨论。

1 土壤中稀土的来源及分布

近年来, 我国对稀土在土壤中的含量分布做了相当多的工作。丁维新^[3]测定了我国 47 个土壤类型中的 29 个土壤类型的稀土元素含量, 发现我国主要土类中稀土元素总量的分布范围为 108—480 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均 195.7 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 与地壳中 207 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 相近^[4]。章申等^[5]应用中子活化法对取自天然植被发育的、远离污染源的地带性主要土类土壤中的稀土背景值进行了测定。我国土壤中的 La、Ce、Nd、Sm、Y 平均含量分别为 43.8、86.2、35.8、8.38、21.8 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其数值和世界土壤的稀土含量相近。我国土壤中稀土含量总的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含量一般在 200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上, 北方各地的石灰性土低于 200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1[6]}$ 。从 20 种土壤

的稀土背景含量看, 稀土总量以发育于花岗岩土壤最高, 赤红壤为 522.7 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 盐土中最低, 为 85.0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1[7]}$ 。

土壤中稀土含量与土壤类型和成土母质的种类有关。因此, 土壤中稀土可能主要来源于地壳岩石和成土母质, 一般花岗岩类和花岗闪长岩类中稀土含量较多, 其次为中性盐和基性岩, 碳酸岩和超基性岩类中含稀土较少。稀土在土壤中的分布模式基本上呈负斜率分布, 含量从轻稀土逐渐向重稀土方向有规律的降低, 在土壤剖面中的分布一般富集在表层^[2]。

2 土壤中稀土的形态及其络合稳定性

土壤是植物中稀土的主要来源, 但同其它微量元素一样, 土壤中稀土元素的总量不能作为判断对植物供给能力的指标, 只有生物有效态对植物才是有效的。从 20 世纪 70 年代开始, 环境科学家开始认识到重金属的毒性及生物有效性不仅与其总量有关, 更大程度上由其形态分布决定, 形态不同, 其产生不同的环境效应和生物效应, 因此研究的重点集中到确定重金属的活性形态及其影响上。

2.1 土壤中稀土的形态

近年来, 许多环境工作者对土壤中稀土的存在形态进行了大量的研究。冉勇^[8]等人将土壤中的稀土存在形态划分为交换态、氧化锰结合态、有机质结合态和无定型铁结合态; 朱建国^[9]等将土壤中的稀土元素分为六个形态(水溶态、交换态、碳酸盐及专性吸附态、有机结合态、易还原铁锰氧化结合态、残渣态)进行分级连续提取, 并从 13 个省和自治区采集了 34 个土样,

对其进行了分析讨论,建立了稀土形态的分析方法;王立军^[9]等用中子活化法分析对中国不同地带土壤中的稀土元素含量分布模式及其赋存形态进行了研究,将土壤中稀土分为 7 个形态;按 Tessier 方法,土壤中的稀土存在形态大致可以分为以下几种:交换态、有机态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和残渣态^[1]。五种形态中稀土含量的顺序为:残渣态> 交换态> Fe-Mn 氧化物结合态> 有机态> 碳酸盐结合态^[6]。土壤中单一稀土的形态分布各不相同。从 La 到 Lu,残渣态所占比例越来越小,而交换态所占比例越来越大,轻稀土主要以残渣态存在,重稀土主要以交换态存在,表明轻稀土元素活性较重稀土弱。

外源稀土加到土壤中的形态变化是近年来科学研究的重点课题^[11]。冉勇等^[11]实验了外源性稀土加入土壤之后结合态的变化,发现土壤加入氯化稀土后,砖红壤、黄棕壤、黑土和黑钙土中外源性稀土主要以无定形结合态和有机结合态存在,而在土壤 pH 和无定形氧化铁、锰含量均低的红壤中,外源稀土主要以交换态和氧化锰结合态存在。同时土壤环境条件的变化也会影响土壤稀土形态的变化。曹心德^[12,13]研究发现,随着 pH 或 Eh(氧化还原电位)的降低,稀土释放量逐渐增大,Ce 电位的影响比 La 更明显。试验还发现,外源性稀土元素进入红壤后,主要分配在可交换态(14%—60%)和 Fe-Mn 氧化物结合态(26%—40%)中,因此可以初步推断出来稀土元素主要吸附在 Fe-Mn 氧化物表面或滞留在 Fe-Mn 氧化物中;稀土沉淀主要发生在 pH 大于 7.5,稀土离子浓度越高,沉淀起始越低,其顺序是 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。比较三种稀土,稀土沉淀顺序为: $\text{Y}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{La}^{3+}$ 。在同一 pH 下,碳酸盐结合态、有机结合态和残渣态含量,没有发生显著变化,而交换态和 Fe-Mn 氧化物结合态随 Eh 的降低而减小,表明在电位降低时可溶性稀土主要来自于交换态和 Fe-Mn 氧化物结合态;在同一电位 Eh 时,pH 值对稀土的五种形态均有影响,稀土含量均随 pH 的降低而减小,但交换态和 Fe-Mn 氧化物结合态变化较大,这些现象表明稀土释放的同时伴随着形态的转化且交换态和 Fe-Mn 氧化物结合态受 pH 和电位的影响尤为明显。稀土释放量随 pH 值减小而增大,五种形态随 pH 值的减小均有不同程度的减小,但交换态和 Fe-Mn 氧化物结合态减小幅度较大。

2.2 土壤中稀土的络合效应

大多数的稀土络合物是离子性化合物,其成键主要靠中心离子与配体的静电作用,因此配体的电负性越强,生成的络合物越稳定,故以含氧配体的稀土络合类型最多。稀土与配体生成的络合物稳定性决定了稀土在土壤溶液中的浓度,从而影响植物对稀土的吸收和稀土向地下水迁移的能力。而土壤中稀土与配体生成的络合物稳定性主要通过土壤对稀土吸附与解吸来反映。故许多学者研究各种配体对稀土吸附解吸的影响。

王宁^[14],杨丽红^[15]等研究了 EDTA、NTA、Cit 和 Tar 等有机配体对土壤的吸附、解吸稀土行为的影响。有机配体的加入将抑制土壤对稀土的吸附,稀土吸附量与配体浓度之间的关系可用方程 $X = MC^n$ (M , n 为常数)表示,不同有机配体对土壤吸

附稀土的抑制能力与 1:1 稀土配合物稳定常数成正相关,其顺序为: EDTA> NTA> Cit> Tar。对吸附了稀土的土壤用不同浓度的有机配体进行解吸试验,得出有机配体的加入将增大稀土的解吸,稀土解吸量与配体浓度之间的关系可用方程 $X = AC^b$ (A , b 为常数)表示。表明有机配体进入土壤生态系统后,可与土壤固体表面争夺稀土离子,使吸附固定在土壤表面的稀土转化为可溶性的 REE-EDTA 配合物进入土壤溶液,从而增加稀土在土壤溶液中的浓度和生物可利用性。

顾志忙等^[16,17]首次研究了黑土腐植酸对五种稀土离子(La^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Y^{3+})的吸附作用,腐植酸对轻稀土(La^{3+} , Ce^{3+} , Sm^{3+})的吸附量要高于重稀土(Y^{3+})和中稀土(Gd^{3+})。热力学结果表明,腐植酸对稀土的吸附符合 Freundlich 方程,吸附容量依次为: $\text{Sm}^{3+} > \text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Y}^{3+}$ 。在大于 60 °C 时对腐植酸吸附稀土有明显影响,通过研究稀土与黑土腐植酸吸附稀土前后的红外谱图变化中看出,腐植酸羧基与稀土元素可能发生了配合作用。所以,土壤腐植酸对稀土有吸附作用,改变着土壤中稀土的存在方式,降低了土壤溶液中稀土元素的浓度。

顾志忙等^[19]采用离子交换法测量了富里酸和稀土元素作用的配合稳定常数,富里酸对五种稀土元素最大结合能力(MBA)分别为: Y^{3+} (4.41—4.44),其它稀土(0.72—1.03)。可以看出,轻稀土与富里酸的结合能力要小于中稀土的结合能力。由于土壤溶液中富里酸对稀土的这种配合作用,改变了溶液中的稀土形态,减少了离子态稀土浓度。

3 土壤中稀土运移及模型

由于重金属在土壤中的迁移会污染地下水,更严重的是这种由重金属在土壤中所产生的污染具有隐蔽性、长期性和不可逆的特点,因此稀土元素在土壤中的迁移及模型一直是近年的研究重点。能将土壤中水分运行与化学元素的迁移结合起来考虑,无疑将是该领域的重大突破。

随着工业化的发展,酸雨已在我国广泛存在,且在每年的降雨中,酸雨的频率呈上升趋势。在酸雨淋溶下,土壤中稀土迁移情况将如何?因此对稀土在土壤向下迁移,尤其在被酸雨淋溶过的土壤中稀土元素向下迁移的研究也日趋重要。竺伟民等^[20]采用饱和土壤水、稳流运移,运用数值模拟推出我国长江以南大多数土壤约 100 年,表层稀土才开始进入地下水在江淮之间约 200 年;如果表层土壤稀土积累量小于 10% 吸附饱和度,则时间更长,而黄淮以北的大多数土壤稀土很难运移进入地下水。彭安^[21]将土壤水、稀土元素和土壤温度三者联合,建立稀土元素在土壤中迁移、转化的模拟模型。将三者模拟分成三个大的模拟模块,然后根据三个模块的总体关系进行联合,构建一个能定量模拟外源在土壤中迁移转化的整体模型,称之为“稀土迁移转化的动态模型系统(REETDM)”。其中的稀土淋溶沉淀模型对外源稀土污染地下水的可能性进行了长期预测。

通过模拟酸雨,张宇峰^[22]研究发现:使用稀土后土壤中稀土离子在淋出液中均会出现一极大值含量,淋出液的 pH 值随

淋溶量的增大而降低;同一淋溶酸度下,土壤深度增加,稀土含量减少;模拟酸雨对土壤稀土元素的淋溶,流出的外源稀土含量大小顺序与稀土微肥的含量大小顺序相同,均为 $Ce > La > Nd > Pr$ 。

4 土壤中稀土元素在植物体内富集的研究

虽然许多植物可以从土壤中摄取稀土,但总体来说,植物体内稀土元素含量不高,且植物体的不同部位对土壤稀土的富集能力不同,一般其含量由高到低的顺序是:根> 茎、叶> 花> 果实和籽粒,稀土主要富集在植物根部^[16,23,27]。许多实验表明,稀土元素不能进入植物细胞内而只停留在细胞膜外,因此阻碍了稀土由根部向上的进一步运输。曹心德^[13]发现,主要生长于表层土壤中的植物体内稀土含量为:铁芒箕> 乌饭树> 菰> 芒,乌饭树和菰根中的稀土含量大于地上部分,而铁芒箕和芒中稀土含量是地上部分大于根。铁芒箕可以作为研究稀土元素对植物的生理作用和毒理作用以及稀土元素的环境化学行为理想的实验材料。刘书娟等^[23]长期叶面喷施稀土并未造成耕层土壤和下部土层的稀土元素的积累,成熟期小麦植株各部位的稀土元素含量顺序为:根> 叶> 茎、壳;稀土元素主要积累在根部。根、茎、叶、壳稀土元素分布模式与土壤中相似。长期喷施稀土也未造成籽粒中稀土元素的明显积累。

土壤中的有机质也是影响稀土在植物体内富集的因素之一。陈照喜^[24,25]通过对茶树喷施稀土的研究发现,土壤对稀土元素有富集作用;使用稀土较长时间,茶叶对铈组稀土元素有明显的富集作用;结果还表明,喷施稀土 6 个月内茶树中稀土总量分布为:根> 叶> 茎;而 9 个月总稀土量分布是:叶> 根> 茎。刘定芳、王子健^[26]通过盆栽实验研究了施加农用稀土微肥后玉米根、茎和叶中稀土元素的含量变化,结果表明,玉米根和茎中稀土元素含量随外源稀土施入量的增加而增大,存在显著的剂量效应关系。玉米根和茎中 $La/REEs$ 比值随外源稀土施加浓度的增大而逐渐与稀土微肥(常乐)的 La/REE 值趋于一致。发现随着施入稀土元素浓度的增加,玉米吸收的稀土元素逐步转为主要由外源施加稀土微肥贡献为主;随着根施剂量的加大,玉米根和茎吸收稀土元素的富集系数逐渐增大,说明外源稀土的生物有效性明显高于土壤本身的稀土。

王宁^[14]等研究了 EDTA 存在,能增加小麦植株对稀土的富集,然后再用蒸馏水提取,研究对土壤稀土解吸量的影响。结果表明:稀土解吸量随 EDTA 浓度增大而增大,并与植物体内富集有良好的正相关关系,表明 EDTA 进入土壤生态系统后,可与土壤固体表面争夺稀土离子,使吸附固定在土壤表面的稀土转化为可溶性 REE-EDTA 配合物进入土壤溶液,从而增加稀土在土壤溶液中的浓度和生物可利用性。

顾雪元^[27]研究腐植酸对根际土的稀土形态及生物可利用性影响,得出结论:腐植酸浓度较低时,促进小麦对稀土离子的吸收,浓度高时则起到抑制作用,大量腐植酸的加入阻止了生物的正常生长,表现出毒害作用。另外发现在为添加外源稀土的红壤中添加不同浓度的腐植酸时,同样观察到腐植酸对土壤本底稀土的吸收利用也存在一定的影响。在黑土中生长的小

麦,对稀土的富集值最低,而生长在红壤、黄潮土及黄棕壤中的小麦对稀土的富集值明显增加,这可能与黑土中腐植质含量高有关。

稀土在小麦植株中的积累受富里酸浓度的影响,顾志忙等^[28]观察到的富里酸的浓度最能促进小麦根部对稀土的积累,但当浓度大于 $0.65\text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,根部对稀土元素的积累明显受到抑制。茎叶部对稀土的积累不明显,但其规律与根部相似。小麦不同部位对稀土元素的积累值不同,大部分积累在根部,只有少量被输送到植物的地上部分。在添加和未添加富里酸的条件下,小麦根部对稀土的富集值随时间的增加而不断增加,其富集规律符合线性递增函数方程;在小麦幼苗生长过程中,富里酸的加入对小麦植株积累稀土的影响,同样存在“高抑低促”的生物效应。

稀土具有很强的生物效应,被植物吸收后,能促进植物苗期和根的生长,增强作物光合作用和增加叶面积等作用,其作用机理可能是通过稀土离子对等金属离子的置换与竞争从而影响一些生物酶、生物大分子的生理功能^[1]。

5 小结

我国环境工作者有关稀土对生态环境效应的研究已取得较大的成果和令人鼓舞的进展,但是由于稀土形态和土壤状态的复杂性,以及实验条件的不同,有一些结论尚未能取得一致。目前,对稀土元素在环境介质间迁移转化的许多过程并不清楚,例如在稀土从土壤转移到水、气的迁移转化过程中发生了哪些界面反应、配位反应、氧化还原反应等,土壤微生物对稀土在土壤中行为的影响等。目前关于稀土环境化学行为在各个方面的研究已取得重大突破,开拓稀土在微生物领域中的应用研究将是新世纪稀土开发应用的热门课题。在稀土农用领域,虽然增产效果明显,但是稀土在土壤中的转化机制和各营养元素之间的作用机理,以及对环境和人的影响等问题还有待解决。

参考文献:

[1] 郭伯生. 近年来我国稀土农用科研的主要进展和展望[J]. 石河子科技,1997.
[2] 彭 安,王子健. 稀土环境化学研究的近期展望[J]. 环境科学,1995,3(4).
[3] 丁维新. 土壤中稀土元素研究进展[J]. 稀有金属,1995,19(4): 290-295.
[4] 丁维新. 土壤中稀土元素总含量及分布[J]. 稀土,1990,(1):42.
[5] 章 申,王立军,张朝生,等. 中子活化分析技术和稀土元素环境生物地球化学[A]. 见:现代核分析技术及其在环境科学中的应用[C]. 北京:原子能出版社,1994. 199-242.
[6] 王玉奇,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.
[7] 丁维新. 中国土壤中稀土元素的概况[J]. 稀土,1995,15(6):44-48.
[8] Ran Yong, et al. Pro 2nd Intr. Conf. On Rare Earth Develop and Appl. International Academic Pub. Beijing, 1991, 989.