

稀土元素在土壤中吸持和迁移的研究

黄圣彪, 王子健, 彭 安

(中国科学院生态环境中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要:从稀土元素在土壤中的吸附/解吸、扩散和迁移等方面论述了稀土元素土壤环境化学研究的现状, 以及尚需开展的研究, 为全面进行农用稀土环境风险评价提供了资料。

关键词:稀土元素; 土壤; 吸持; 迁移

中图分类号:X144 **文献标识码:**A **文章编号:**1000 – 0267(2002)03 – 0269 – 03

Adsorption/Desorption, Transfer of Rare Earth Elements (REEs) in Soil

HUANG Sheng-biao, WANG Zi-jian, PENG An

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Center for Eco – Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, P. R. China)

Abstract: This paper summaries recent research works on the characteristics of environmental chemistry of Rare Earth Elements (REEs) in soils. Main discussion is focused on the following topics: adsorption – desorption of REES in different soils in China; the transfer properties and fate of exogenous REEs in soils; studies on REEs; present studies on simulation and prediction of transportation of REEs in soil. Through these studies, it is favorable to provide basic data in risk assessment of REEs applied in agriculture.

Keywords: Rare earth elements (REEs); soils; adsorption – desorption; tranfer

近年来, 由于稀土被大量的开采和使用, 稀土进入土壤环境的数量急剧上升。稀土是否在土壤环境中可以累积, 成为一种污染源, 对环境造成危害, 目前还没有更深入的研究^[1]。植物体和土壤中有效稀土的含量, 以及稀土在土壤中的迁移情况受土壤中固 – 液界面间吸附 – 解吸平衡的影响, 特别是稀土元素在土壤中的运移在一定程度受其在土壤中的吸附与解吸所制约, 这两种特性是密切相关的^[2]。因此, 通过对稀土在土壤中吸附与解吸特性以及迁移特性等化学行为的研究, 有利于阐明稀土在土壤中的保蓄性能和迁移转化, 为制定合理的施用制度促进植物的有效性和土壤的可给性以及为稀土农用的风险评价提供依据。

1 稀土元素在土壤中吸附与解吸的研究

稀土在土壤中的吸附与解吸能力因土壤理化性质、组成以及环境条件不同而有差异。一般来说, 我国从南到北土壤类型逐渐从酸性土壤过渡到碱性土壤, 土壤对稀土的吸附能力逐渐增大, 碱性土壤对稀土元素的吸附能力较强。常江等^[3]研究

了我国 9 种不同类型土壤对稀土的吸附能力, 按从南到北的地域分布来看: 砖红壤、红壤、水稻土、黄褐土、黄潮土、紫土、灰钙土、砂浆土、黑钙土对稀土的最大吸附量依次递增。Wilkins 和 Jackson^[4]认为土壤对阳离子的吸附随 pH 值的升高而降低, 阳离子在酸性土壤较在碱性土壤中的吸附能力弱, 部分原因是由于酸性土壤中质子对吸附位的竞争吸附作用较大, 同时碱性土壤在高 pH 值下造成有机质分散, 形成稀土元素 – 有机质络合物, 从而增大了碱性土壤对稀土元素的吸附量。

粘土矿物因矿物类型不同对稀土的吸附能力存在着很大的差异, 土壤组分和土壤对稀土的吸附能力: $\delta - \text{MnO}_2 > \alpha - \text{MnO}_2 > \text{无定形 Fe} > \text{砖红壤} > \text{Na} - \text{高岭石} > \text{红壤、黄潮土}$ ^[5]。刘铮等^[5]研究表明, 土壤和海洋中的 Fe、Mn 氧化物对稀土有富集作用, 土壤中较大部分的稀土元素以 Fe、Mn 氧化物结合态存在。稀土在土壤中的吸附与土壤矿物类型和土壤理化性质密切相关。冉勇等人^[6]研究了土壤性质与吸附参数的相关性。研究发现, 最大吸附量 (Q_m) 与 CEC 呈极显著正相关, 与粘粒含量呈极显著负相关。影响稀土在土壤中吸附的主要因素是土壤矿物类型, 其次为氧化矿物。

在进行吸附实验时必须考虑溶液中溶质的物理、化学稳定性, 目前研究稀土在土壤中的吸附与解吸实验大多是以 Ce^{3+} 为研究对象, 但 Ce^{3+} 在土壤胶体表面可能存在 Ce^{3+} 与 Ce^{4+} 之间的转化形式, 特别是在研究氧化矿物对稀土的吸附实验时,

收稿日期: 2001 – 06 – 08
基金项目: 国家自然科学基金资助重大项目 (29890280)
作者简介: 黄圣彪 (1974—), 男, 中国科学院生态环境中心环境水化学国家重点实验室博士研究生, 研究方向为环境化学与环境毒理学。

这种形式更有可能发生^[7], 使实验结果很难说明稀土在土壤中的发生吸附的过程。

被土壤吸附稀土的解吸具有重要的生态意义, 解吸量的多少直接标志着一定条件下土壤微生物、作物吸收对稀土在根际土壤中的吸附以及稀土对地下水污染的潜在影响。离子在土壤中的解吸常被看作是吸附的逆过程。稀土在不同吸附剂中的解吸量随吸附量的增加而增大, 解吸量与吸附量之间存在幂函数关系, 相关系数达到极显著水平 ($R^2 = 0.9846$)^[3]。并且解吸率总的趋势是酸性土壤大于碱性土壤。同时研究发现每一种土壤对稀土都有一种吸持固定作用, 被土壤吸附的稀土大约 30%—70% 很难被解吸剂解吸下来, 特别是在土壤胶体表面发生专性吸附的那部分稀土, 因此很有必要把专性吸附与交换吸附分开来研究^[8]。

竺伟民等人^[9]以 $^{141}\text{Ce}^{3+}$ 为对象对稀土在土壤中的吸附进行了热力学方程模拟。这些模型能很好的描述吸附数据, 并能很好的描述各种实验条件下稀土元素在各种土壤中的吸附反应, 通过回归分析, Langmuir, Freundlich 和 Temkin 几种吸附式均有较好的拟合度, 相关系数均达到极显著水平 (0.9141—0.9999 之间), 方程中的吸附参数反应出不同的吸附特性, 虽然稀土元素热力学的研究没有提供吸附反应机制和反应过程的信息, 但却可以从中得到很多的信息。目前有关稀土解吸的方程模拟却很少。

关于稀土在土壤中的吸附与解吸的热力学研究已进行了许多的工作。通常一个模型可以说明几个不同的吸附机制, 但实验室的研究和土壤的实际情况相差很远, 因此实验数据和某个模型相符合并不能说明这种吸附机制是普遍可行的^[10]。因此要想获得稀土元素在土壤和土壤组分中吸附反应机制的确切信息, 研究者还必须开展稀土元素在土壤和土壤各组分中吸附反应的动力学研究。

李德成等^[11、12]应用放射性核素 $^{141}\text{Ce}^{3+}$ 采用一次平衡法 (bach) 研究了低浓度的 Ce^{3+} 在我国 4 种典型土壤中 (红壤, 潮土, 黄壤和黑土) 上的吸附行为和解吸的动力学, 发现低量的 Ce^{3+} 在 4 种土壤中被很快 (在 0.5 min 内) 的完全吸附。在 4 种土壤中的解吸过程大约在 1—30 min 内完成; 解吸速率大小顺序为: 红壤 > 潮土 > 黑土 > 黄壤; 不同时间的解吸量大小顺序为: 红壤 > 潮土 > 黄壤 > 黑土; Ce^{3+} 的解吸量与 CEC 呈正相关。由于红壤的的吸附量相对较少, 而解吸量又较大, 因此要特别注意稀土在红壤中的化学行为。

2 稀土在土壤中的迁移

稀土在土壤中的迁移受稀土在土壤固液界面吸附与解吸的制约, 约 50% 的施加稀土量吸附在土壤的表层; 同时稀土在土壤中的迁移因土壤的组成以及基础理化性质不同而存在很大的差异。张继榛等^[9、13]用 $^{141}\text{Ce}^{3+}$ 同位素示踪法研究稀土元素在不同类型土壤中的淋溶和扩散时发现, Ce^{3+} 在不同类型土壤中绝大部分被吸附在土壤剖面的 0—4 cm 之间, 而不向土壤深层迁移, 稀土在酸性土壤中的迁移能力相对的大于在碱性和中性土壤中的迁移。竺伟民等 (1996 年)^[14]对稀土在饱和水土壤

中的迁移进行了数值模拟预测, 认为稀土在土壤中的迁移与土壤的 pH 有关。酸性土壤表层的稀土在长时间后可进入地下水; 中性和偏碱性土壤表层的稀土很难进入地下水。

稀土元素在土壤剖面中的分布一般是在表层富积, 并随深度增加而减少, 在酸性土壤中存在显著的淋溶, 白浆土中稀土元素随铁锰一起淋溶。在土壤的铁锰结核中稀土元素有富积现象, 以铈富积为主。并且稀土元素的富积与锰的关系密切。这说明稀土元素有向土壤深层迁移的趋势, 并与铁锰迁移相似, 但在石灰性土壤剖面中的移动性较小, 并且分布比较均匀^[15]。

影响稀土在土壤中迁移的因素很多, 例如, 植物、微生物的生物利用性, 离子交换络合等。首先, 土体的氧化还原电位影响稀土在土壤中的迁移^[16], 水稻土和白浆土在还原条件下, 对稀土元素的吸附量明显减小, 稀土可向土壤深层迁移, $^{141}\text{Ce}^{3+}$ 在不同类型土壤中淋溶, 实验发现水稻土中 $^{141}\text{Ce}^{3+}$ 的迁移较深^[16]。其次, 稀土在土壤中的迁移还受到 pH 和化学反应的影响, 在低 pH 和土壤处于还原条件下时, 可溶态稀土增多, 稀土易于迁移, 反之亦然^[17、18]; 陈照熹和王晓蓉等^[19]模拟酸雨条件下稀土的吸附与解吸发现, 随淋洗酸度的增加, 稀土的淋出量增大, 且酸度不同, 淋洗行为也不同, 酸雨地区土壤中稀土的淋失要大于非酸雨地区。稀土在土壤中的迁移一般来说与 pH 有关, 因 pH 大小的不同迁移方式也不同: pH < 6.0, 稀土形成水合阳离子或可溶性配合物发生迁移; 6 < pH < 8, 稀土 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 形成可溶性配合物而发生迁移; pH > 8, 稀土会形成氢氧化物胶体而沉淀, 从而影响稀土在土壤中的迁移。

稀土在土壤中的迁移还与化学反应有关, 当土壤溶液中存在 F^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Ac^- 等阴离子, 稀土与之发生化学反应形成配合物而迁移。由于重稀土的配合能力大于轻稀土的配合能力, 因此在土壤中重稀土淋失而轻稀土淀积, 造成土体中轻重稀土的分离。同时稀土在土壤中的迁移与 Mn 的关系密切, 在酸性条件下稀土可随 Fe、Mn 迁移, 从而说明稀土在酸性土壤中有向土壤剖面深层迁移的趋势, 在石灰性土壤中的迁移性较小^[15]。

在模拟 20 年的稀土施用量和 1400 mm 的年降雨量的强化淋溶实验中, 对 Ce^{3+} 在土壤中的迁移进行了远期预测^[13、21], 发现稀土虽然能够在土壤中向下迁移, 但迁移的速率很小, 经估算农用稀土进入地下水最快也要上百年的时间。但在不同的土壤中迁移能力不同, 在红壤中, 由于对稀土的吸附能力弱, 而解吸能力又较强, 在红壤所发育的地域降雨充沛, 因此在红壤上施用稀土是否能够污染地下水, 应引起足够的重视^[20、21]。

扩散系数是金属离子迁移的重要参数。影响离子扩散的主要因素是土壤性质和环境条件。章力干等^[9]以 $^{141}\text{Ce}^{3+}$ 同位素示踪法利用 Fick 第二定律推导的扩散公式计算 Ce^{3+} 在土壤中的扩散系数, 发现扩散系数 D 值很小, 并认为稀土在土壤中的扩散系数与土壤的性质无关。原因可能是, 扩散实验中稀土的初始浓度极低, 而稀土在土壤中的吸附能力特别强, 加入的稀土在样点即被完全或绝大部分吸附, 没有发生明显的迁移, 测定中不同土样扩散系数之间的差别在误差范围内。

目前, 关于稀土在土壤中迁移的研究尚有许多问题待解

决。首先,稀土在土壤中的数值模拟很大程度上受吸附与解吸的制约,数值正确与否取决于吸附与解吸参数的正确性,稀土在土壤中的吸附与解吸的热力学参数是由反应平衡常数计算而得^[22],然而土壤溶液并非热力学平衡体系,因此通过稀土在土壤中吸附与解吸热力学研究以及运用数值模拟预测稀土对地下水的潜在污染的应用性仍需商讨。其次,目前一般用 Fick 第二定律推导出的 Fick 公式计算稀土在土壤中的扩散系数,由于土壤是一个很不均一的多相体系,离子的迁移既涉及固相又涉及液相,同时土壤与离子之间又存在复杂的相互关系,常用的 Fick 公式在精确计算稀土在土壤中的扩散时存在一定的困难,因此需要综合考虑上述液相迁移的各因素推导出接近于土壤条件的扩散公式^[23]。另外,通过研究物理因素(如水分、质地、温度)、化学因素(包括浓度、土壤表面特性、伴随离子、pH、有机质等)和生物因素(主要是作物种类、生育期等)对稀土元素吸收差异引起的迁移条件的改变,进行诸多因素对稀土在土壤中迁移的影响研究,有助于深入地了解各种条件下稀土向地下水迁移的可能性,以及农用稀土在土壤中的最终归宿^[24]。

综上所述,稀土在土壤中的吸附与解吸因土壤类型和环境条件的不同而存在很大的差异,进入土壤中的稀土绝大部分被表层土壤吸附固定,很难向下迁移。稀土在土壤中的迁移受到各种界面反应、配位反应、氧化还原反应的影响,当其中某些条件发生变化时,稀土在土壤中的迁移能力也随之发生变化。经过模拟分析发现,农用稀土进入地下水最快也要上百年的时间,但在红壤中施用稀土应引起特别的注意。

参考文献:

- [1] 郭伯生. 稀土在生物领域中应用研究进展[J]. 稀土, 1999, **20**(1): 64 – 68.
- [2] 孙 昊, 王晓蓉, 等. 土壤 – 小麦体系中稀土元素的形态和生物有效性研究[J]. 中国环境科学, 1998, **18**(3): 268 – 271.
- [3] 常 江, 竺伟民. 稀土在土壤中的吸附与解吸研究[J]. 土壤通报, 1996, **27**(2): 84 – 87.
- [4] Wilkins B J, Jackson R S, et al. Influence of pH and Zinc concentration on Cadmium sorption in acid/sandy soils[J]. *Water Air and soil pollution*, 1998, **101** (1/4): 349 – 362.
- [5] 刘 铮, 冉 勇. 稀土元素在土壤和氧化物表面的吸附与解吸[J]. 环境科学学报, 1993, **13**(3): 781 – 794.
- [6] 冉 勇, 刘 铮. 土壤和氧化物对稀土元素专性吸附及其机理[J]. 科学通报, 1992, **37**(18): 1 705 – 1 709.
- [7] 彭 安, 王子健. 稀土环境化学研究的近期进展[J]. 环境科学进展, 1995, **3**(4): 22 – 23.
- [8] 刘亚力, 刘俊华, 王子健, 等. 外源稀土在土壤中的形态转化研究[J]. 环境化学, 1999, **18**(5): 393 – 397.
- [9] 章力干, 竺伟民, 张继榛. 同位素示踪法测定稀土在土壤中的吸附、解吸和扩散[J]. 中国稀土学报, 1996, **14**(3): 249 – 253.
- [10] Jones D L. Trivalent metal (Cr, Y, Rh, La, Pr, Gd) sorption in two acid soils and its consequences for bioremediation[J]. *European Journal of Soil Science*, 1997, 48: 697 – 702. 61.
- [11] Decheng Li, Shengbiao Huang, Wenhua Wang, An Peng, Study on the Kinetics of Cerium(III) adsorption – desorption on different soils of china. *Chemosphere*, (2001), (In Press).
- [12] 李德成, 黄圣彪, 王文华, 等. 铈在不同土壤中的吸附 – 解吸动力学研究[J]. 环境科学学报, 2000, (5): 548 – 533.
- [13] Zhang JinZhen, et al. Accumulation, Distribution, and migration of ¹⁴¹Ce and ¹⁴⁷Nd in soils of china, Proceedings of the 3rd international conference on rare earth development and applications Vol II, Baotou, inner Mogolia, China, 1995.
- [14] 竺伟民, 张继榛, 章力干. 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.
- [15] 池汝安, 朱 永, 何培炯, 等. 稀土在混合黏土矿物中的迁移和富集[J]. 稀土, 1992, **13**(5): 67 – 71.
- [16] 杨元根. 稀土元素的农业地球化学研究[J]. 地质地球化学, 1996, (4): 39 – 43.
- [17] 黄圣彪. 稀土在土壤中的吸附/解吸、转化及迁移的研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2000. 7.
- [18] 杨元根, 袁可能, 何振立. 稀土元素在红壤中的环境效应研究[J]. 土壤通报, 1998, **29**(3): 129 – 132.
- [19] 陈照熹, 王晓蓉, 等. 模拟酸雨下土壤中稀土元素的环境行为和植物可利用性研究[J]. 环境科学学报, 1995, **15**(1): 32 – 38.
- [20] Decheng Li, Shengbiao Huang, Deqing, Wang, Wenhua Wang, An Peng. Transport Characteristic of Rare earth elements in Agricultural Soils. *JRAL of Environmental Sci. (Part B)*, 2000, **35**(6).
- [21] 李德成, 王文华, 彭 安, 等. 农用稀土在土壤中的迁移转化[A]. 见国家自然科学基金委员会, 中国环境科学学会, 清华大学. 第一届国际环境模拟与污染控制学术研讨会, 1999. 193 – 194.
- [22] Naidu, R. R. s. Kookan, Contaminants and the soil environment in the Australasia – Pacific region, Proceedings of the first Australasia – Pacific conference on contamination and soil environment in the Australasia – Pacific, held in Adelaide, Australia, 18 – 23, February 1996, Kluwer Academic Publishers, London, 1996: 12 – 16.
- [23] 徐明岗. 土壤离子吸附: 3 离子吸附动力学[J]. 土壤肥料, 1998 (1): 3 – 6.
- [24] P Warwick A. Hall Zinc and Cadmium mobility in sand: effects of pH, speciation, CEC, humic acid and metal ions, *Chemosphere*, 1998, **36** (10): 2 283 – 2 290.