

稀土在土壤-植物系统中的分馏效应及影响因素

顾雪元,王晓蓉*,顾志忙(南京大学环境学院 污染控制与资源化国家重点实验室,南京 210093)

摘要:以稀土背景较高的红壤为供试土壤,采用小麦盆栽实验,研究了稀土元素在土壤-小麦系统中的分馏模式,考察了外源稀土浓度、腐殖酸浓度和土壤酸度对稀土分馏模式的影响。结果发现,红壤中稀土的分馏模式与我国土壤的稀土分馏模式基本一致,为向右倾斜的轻稀土富集模式。小麦根部的稀土分布模式与土壤类似,小麦茎叶中稀土分布模式则有所不同。加入外源稀土后,小麦根部的稀土分馏模式随土壤中稀土丰度的改变而改变,而小麦茎叶中的稀土分馏模式却保持相对稳定,说明小麦地下部分与小麦地上部分对稀土的吸收方式存在差异。腐殖酸对稀土在土壤-小麦系统中的分馏效应影响不大。土壤酸度对稀土在土壤-小麦系统中的分馏效应有一定的影响,在所试验条件下,观察到小麦中稀土元素的分馏系数随 pH 值降低而降低,高 pH 值($pH = 6.7$)使稀土在小麦中的分馏系数加大。

关键词:稀土;分馏效应;红壤;小麦

中图分类号:X17 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2002)06-05-0074

Fractionation and Relevant Influencing Factors of Rare Earth Elements (REEs) in a Soil-Plant System

Gu Xueyuan, Wang Xiaorong, Gu Zhimang(State Key Lab of Pollution Control and Reuse, School of Environmental Science, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: A potted method was carried out in this paper to research fractionation and some influencing factors (including the concentrations of REEs, humic acids and pH of soil) of the REEs (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb and Yb) in a soil-plant system. The results showed that the fractionation model of REEs in red soil used in this experiment was similar to the average fractionation model of soil in China. The fractionation model of REEs in wheat root was similar to the model of the soil, but the fractionation model of REEs in wheat tops was not similar to that one. When REEs were added, the fractionation model of REEs in wheat root was changed similarly to that of the soil, but the model of wheat tops was kept constant. The results suggest the adsorbing way of REEs by wheat root and wheat tops were different. Humic acid showed little influence on the fractionation of REEs in wheat. High pH value ($pH = 6.7$) promoted the adsorption of light REEs by wheat; whereas, low pH value ($pH = 4.2$) promoted the adsorption of heavy REEs by wheat.

Keywords: REEs; fractionation; red soil; wheat

我国从 80 年代开始将稀土作为微肥大面积推广应用。据国家计委全国稀土农用中心统计,目前我国农田施用稀土面积每年达 7000 万亩,为世界之冠。到 1997 年底累计有 4.2 亿亩农田和林业用田使用了稀土,消费稀土约 1.4 万 t(REO)^[1]。这使得大量的稀土元素进入土壤和水体环境,并通过食物链最终进入人体,人们也越来越关心稀土进入环境后给人体健康带来的影响^[2]。

16 种稀土元素由于有着相似的电子构型,使得它们的物理和化学性质极其相似。但它们在地球上的分布并不是均匀的,实际上,稀土元

素在一些岩石和矿物形成作用中彼此能发生部分分馏^[3]。由于稀土的分馏程度可以指示岩石和矿物的成因,使得人们对稀土的地球化学很感兴趣。稀土不仅在岩石和矿物中可以发生分馏,由于它们氧化还原性能、水解反应常数、配合物的稳定常数的差异以及环境因素的影响等,稀土在植物体系中也能发生分馏^[4]。轻重稀

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29890280-1);江苏省自然科学基金资助项目(BK99034)

作者简介:顾雪元(1974~),女,硕士,现在南京市环境监测中心站工作。

收稿日期:2001-11-28;修订日期:2002-05-16

* 通讯联系人

土的毒性存在差异,因此了解稀土在土壤-植物体系中的分馏情况对于认识稀土在土壤-植物系统中的迁移分布模式及稀土农用的风险评价有着重要的理论和实践意义.

1 实验部分

1.1 仪器与材料

美国 Jarrel Ash 公司 ATOMCOMP1100 真空型 63 通道等离子发射光谱仪 (ICP-AES); DDF-400 日光式高压锆灯 (南京灯泡厂); PIX 生化恒温多用培养箱 (沈阳市仪器三厂).

稀土元素: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_4O_7 、 Yb_2O_3 (纯度皆为 99.5%),按 1:1 的比例称取适量稀土元素后加入 750 mL 蒸馏水,加热,并滴入少量浓 HNO_3 (A. R) 直到沉淀溶解,冷却后转入 1000 mL 容量瓶中,定容,配制成含稀土元素浓度为 1000 mg/L 的硝酸稀土储备液.

土壤:红壤,采自江西鹰潭,其基本理化性质见表 1.

小麦 (*tritium*) :鲁麦 21 号

1.2 实验方法

(1) 土壤样品的制备 将土壤风干磨细后过 18 目筛,加入 N、P、K 基肥 NH_4NO_3 : N 0.4 g/kg, KH_2PO_4 : P 0.2 g/kg, KH_2PO_4 : K 0.25 g/kg 土壤)平衡 1 周后待用.

(2) 稀土浓度对分馏作用的影响 在土壤中加入 8 种稀土的储备液,每种稀土元素的浓度分别为 5、10、20、30、40 和 50 mg/kg 土,平衡 1 个月,再次风干磨细装盆待用.同时作空白对照.

(3) 腐殖酸对分馏作用的影响 在土壤中添加浓度均为 20 mg/kg 土的 8 种稀土元素后,再加入浓度分别为 0%、0.01% 和 0.6% 的腐殖酸(腐殖酸的提取与纯化方法见文献[5]),平衡 1 月后,风干磨细装盆待用.

(4) 土壤 pH 对分馏作用的影响 在土壤中添加浓度均为 20 mg/kg 土的 8 种稀土元素,用饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 1 mol/L HCl 调节土壤 pH 值为 4.0 和 7.0.调节时加入蒸馏水使水土比为 1.2:1,每隔 24 h 调节一次,调节 1 周后土壤值稳定在 4.1~4.4 和 6.5~7.0.土壤平衡 1 个月,后风干磨细装盆待用.

表 1 红壤理化性质

Table 1 Physical and Chemical Characteristics of Red Soil

土壤	pH 值	有机质/ %	粘粒/ % (< 0.002 mm)	CEC / cmol·kg ⁻¹	总铁 / g·kg ⁻¹	总锰 / g·kg ⁻¹	稀土本底值 / mg·kg ⁻¹
红壤	5.45	0.63	32.3	5.07	35.3	0.22	234

(5) 植株的培养 麦种经 2% NaClO 浸泡 30 min 消毒后,于 25℃ 恒温培养箱中培养,每天换水 2 次,芽高 1 cm 左右时移栽入花盆,每盆土重 120 g,每盆移栽小麦幼苗 25 株.置于温室中,锆灯光照($1.2 \times 10^4 \text{lx}$)光暗比为 14:10,保持土壤含水量为 70%,每天恒重 1 次,培养 30 d.

(6) 小麦中稀土元素的测定 将小麦植株取出,用蒸馏水冲洗干净,用剪刀分出根和茎叶 2 部分,于 70℃~75℃ 烘干至恒重.将已恒重的小麦根和茎叶以 HNO_3 - HClO_4 法消化,消化液以 7% HCl 定容,用等离子发射光谱(ICP-AES)测定溶液中稀土元素的含量.所用试剂均为工艺超纯.用国标灌木枝叶 GB W07603 (CS V-2)

作为质量控制,相对误差 < ±10%.

(7) 土壤中稀土元素的测定^[6] 精确称取 1 g 烘干土壤于刚玉坩埚中,加 4 g Na_2O_2 、20 mg MgO 搅拌均匀,再用 Na_2O_2 覆盖一层,于 700℃ 马福炉中熔融 10 min,冷却后置于加有 6 mL 三乙醇胺(1:3) 的烧杯中,以沸水浸没坩埚,煮沸 15 min,以水洗出坩埚,冷却,过滤,沉淀以 1% NaOH 洗多次后加入 10 mL 热 HCl(1:1) 溶解,并以热 HCl(2%) 洗至滤液体积为 80 mL,注入离子交换柱,依次用 90 mL 1.75 mol/L HNO_3 、70 mL 1.2 mol/L HCl 洗脱杂质,最后用 140 mL 4 mol/L HCl 洗脱稀土,溶液经加热后浓缩至约 1 mL,定容至 10 mL,以 ICP-AES 测定稀土含

量,并用国标 GSS1 和 GSS3 作为质量控制,相对误差 < ±5 %.

2 结果与讨论

2.1 土壤中稀土浓度对稀土分馏作用的影响

稀土元素在地球上的分布符合奥多-哈金斯规则,即原子序数为偶数的元素丰度比相邻的 2 个原子序数为奇数的元素丰度高.为了解外源稀土对小麦体内稀土分布模式的影响,以小麦中稀土浓度与球粒陨石的平均值之比的对数值对原子序数作图(图 1),这种曲线消除了

土丰度系数曲线发生改变,重稀土的浓度增加,曲线不再向右倾斜,Gd 取代 Eu 呈现负异常,在此土壤上生长的小麦根部的稀土分布模式仍与土壤十分相似,几乎重合.但小麦茎叶的稀土丰度曲线却未发生大的改变,除浓度有所升高外,其分布模型仍与本底土壤上生长的小麦茎叶的丰度曲线相似.

结果显示小麦体内的稀土元素从地下到地上部分存在分馏效应:小麦根部的稀土丰度分布强烈地受土壤中的稀土丰度影响,而小麦地上部分的稀土分布则相对稳定,较少受土壤的影响.造成这一现象的原因可能是因为稀土离子从土壤进入小麦根部这一过程是通过扩散作用,小麦在这一过程中对稀土离子的选择性较差,或几乎没有选择性.文献[8]观察到 87 % 的 La 集中在大豆幼苗根部细胞壁上.文献[9]用透射电镜发现 Nd 只是与细胞壁结合或沉积在细胞间隙.根细胞壁上含有丰富的果胶类物质,具有很强的键合能力,稀土离子进入小麦根部后,可能大部分与根细胞壁上的果胶类物质结合,仅有极少量的稀土离子到达植株的地上部分,至于这少部分稀土是如何到达植株地上部分的,有待进一步研究,小麦对这少部分的稀土有较强的选择性,可能与植株体内的配体有关.

$\Sigma(La + Ce + Nd + Sm) / \Sigma(Eu + Gd + Tb + Yb)$ 的比值定义为稀土元素的分馏系数,它代表轻重稀土元素之间的分异大小,从某种程度上能反映植物吸收与外界环境之间的关系.从分馏系数与土壤中外源稀土浓度的关系(表 2)可以看出,在本底土壤中,小麦根的分馏系数高于土壤中稀土的分馏系数,说明小麦根相对富集轻稀土,而小麦茎叶的分馏系数却低于土壤稀土的分馏系数,说明小麦茎叶相对富集重稀土.加入外源稀土后,土壤的分馏系数迅速下降,小麦根的稀土分馏系数也由 15.65 迅速下降到不到 1.50,接近土壤的分馏系数值.小麦茎叶的稀土分馏系数却是缓慢下降,反而略高于土壤的分馏系数.这可能与土壤中稀土的存在形态有关,因为作物对稀土离子的吸收与土

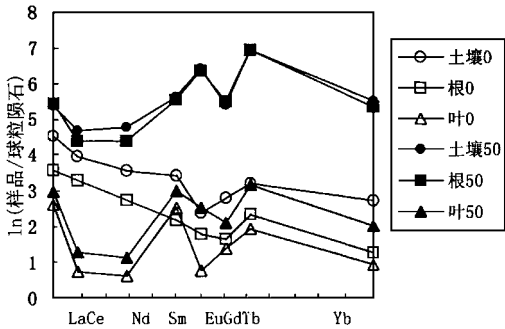


图 1 土壤中稀土浓度对小麦中稀土丰度分布模式的影响
Fig.1 Effects of concentrations of REEs in the soil to the fractionation of REEs in wheat root and tops

奇偶效应对稀土元素之间微小差别的掩盖作用,能更好地表明稀土元素的分布特征.目前较常采用的标准化球粒陨石浓度值是 Wakita 等人(1971)提出的 12 个球粒陨石的平均值^[7].图 1 中“土壤 0”、“根 0”和“叶 0”表示本底红壤及其中生长的小麦根和茎叶中的稀土分布模式,“土壤 50”、“根 50”和“叶 50”表示添加了 50 mg/kg(单一稀土浓度)的稀土的红壤和在其中生长的小麦根和茎叶中的稀土分布模式.从图 1 可以看出,红壤本底的稀土分布模式与我国土壤的稀土分布模式基本一致,表现为向右倾斜的轻稀土富集模式, Eu 呈负异常.在此土壤上生长的小麦根部的稀土分布模式与土壤的十分相似,只是 Gd 也表现出负异常,其原因尚不十分清楚.但小麦茎叶的稀土分布模式与土壤的则相差较大:Gd 未出现负异常,而小麦根中含量较高的 Ce 和 Nd 表现出负异常.加入单一稀土浓度 50 mg/kg 的 8 种外源稀土后,土壤中的稀

壤中稀土总量关系不大,而与稀土的形态关系密切.在红壤原土中,轻稀土浓度要远高于重稀土浓度,而且重稀土多以生物可利用性较差的状态存在,因此,小麦根对稀土的吸收偏重于轻稀土元素.加入外源稀土后,由于外源稀土的浓度比均为 1:1,且都是以可溶态进入土壤的,尽管稀土进入土壤后会重新分配到各个形态,但文献[10]发现在土壤 pH 和无定形氧化铁锰均低的红壤中,外源稀土主要以交换态和铁锰氧化物结合态存在,这就使土壤中生物可利用的重稀土浓度大大提高,小麦根由于对稀土的选择性较差,其对重稀土的吸收量也相应提高,甚至与土壤水平接近,而小麦茎叶由于对轻重稀土的吸收存在选择机制,因此分馏系数仅是缓慢降低.

表 2 土壤稀土浓度对小麦中稀土分馏系数的影响

Table 2 Effects of concentrations of REEs in the soil on the fractionation coefficients of REEs in wheat

外加稀土浓度 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	0	5	10	20	30	40	50	
分馏 系数	土壤	11.1	4.26	2.98	2.08	1.70	1.57	1.46
	茎叶	4.88	4.28	4.38	3.64	3.35	3.09	2.72
	根	15.7	2.84	2.29	1.66	1.53	1.30	1.25

从以上结果可以看出小麦根对轻重稀土的吸收选择性较差,主要依赖于土壤中稀土的存在形态和丰度分布模式;小麦地上部分对轻重稀土的吸收有较强的选择性,受土壤中稀土形态和丰度分布的影响较小,分馏系数相对固定在 3.00~5.00 之间.

2.2 土壤中腐殖酸对稀土分馏作用的影响

土壤中腐殖酸浓度对小麦体内的稀土分馏情况的影响如图 2 所示,其中“茎叶 0”、“根 0”表示未加腐殖酸的土壤中小麦茎叶和根的稀土丰度分布模式,“茎叶 0.01”、“根 0.01”和“茎叶 0.6”、“根 0.6”分别表示加入了 0.01%和 0.6%的腐殖酸的土壤中的小麦茎叶和根的稀土丰度分布模式,“土壤”表示土壤中稀土的丰度分布模式.

可以看出,小麦根稀土的分布模式与土壤稀土极为类似,小麦茎叶稀土分布模式表现为 Ce、Nd 和 Eu 的负异常,亦与图 1 的结果相同.

同时可以看出,不论向土壤中加入低浓度(0.01%)还是高浓度(0.6%)的腐殖酸,其小麦中的稀土丰度分布模式均未发生明显改变,说明腐殖酸对小麦根和茎叶中稀土的分馏效应没有大的影响.

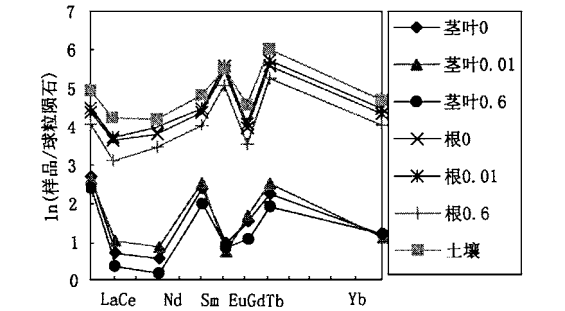


图 2 腐殖酸对小麦中稀土丰度分布模式的影响

Fig.2 Effects of humic acids (HA) on the fractionation model of REEs in wheat

2.3 土壤 pH 值对稀土分馏作用的影响

pH 值对小麦中稀土元素分馏效应的影响见图 3.其中“茎叶 4”、“根 4”和“茎叶 7”、“根 7”分别表示土壤 pH 为 4.2 和 6.7 的小麦体内的稀土丰度分布曲线,“土壤”表示土壤中的稀土丰度分布曲线.

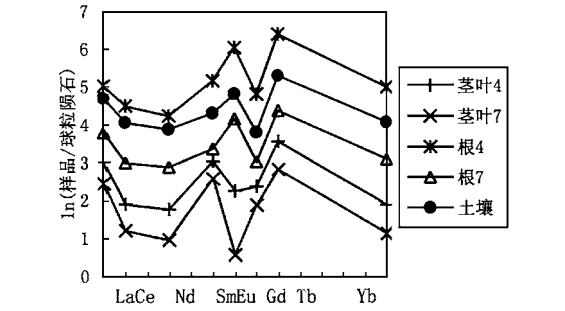


图 3 土壤 pH 对小麦中稀土丰度分布模式的影响

Fig.3 Effects of soil pH on the fractionation model of REEs in wheat

土壤 pH 较高时,小麦根稀土的丰度分布模式(“根 7”)与土壤中稀土的丰度分布模式相同,只是曲线要低得多,说明根稀土浓度低于土壤稀土浓度.而土壤 pH 较低时,情况相反,曲线“根 4”要高于曲线“土壤”,说明低酸度下,小麦根部稀土浓度甚至高于土壤稀土浓度,同时轻稀土的增加量小于重稀土的增加量,说明土

壤酸度降低有利于小麦根对土壤重稀土的吸收累积.比较曲线“茎叶 4”和“茎叶 7”可以看出,“茎叶 4”中的稀土浓度比“茎叶 7”中高,除 Eu 外,轻重稀土的增加量基本相同.说明低酸度将减少小麦茎叶中 Eu 的负异常.

为了进一步了解小麦在不同酸度下的分馏情况,将土壤酸度对分馏系数 $[= \Sigma(La + Ce + Nd + Sm) / \Sigma(Eu + Gd + Tb + Yb)]$ 作图(图 4).从图 4 中可以看出,小麦根和茎叶中稀土元素的分馏系数随 pH 值降低而降低,高 pH 值使得轻重稀土之间的分馏加大.这可能是因为低 pH 时,土壤中的轻重稀土均溶解出来,使得植物对稀土元素的吸收选择性降低,而 pH 值较高时,重稀土比轻稀土溶解性差,先沉淀下来,使得植物对轻稀土的吸收多于重稀土,因而分馏系数较大.小麦茎叶部的稀土元素的分馏效应随 pH 值变化幅度较小,根部的变化幅度较大,说明小麦根部中稀土的分馏效应受 pH 值影响程度大于茎叶.

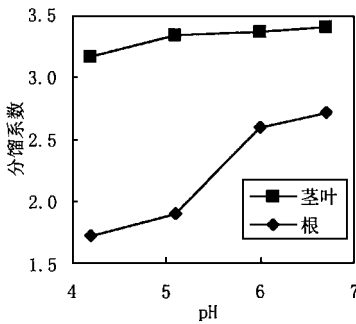


图 4 土壤 pH 对小麦中稀土分馏系数的影响

Fig.4 Effects of soil pH on the fractionation coefficients of REEs in wheat

3 结论

稀土元素能够在土壤-植物系统中发生分馏,稀土在土壤中的分布模式为向右倾斜的轻稀土富集模式, Eu 显示负异常.小麦根部稀土的分布模式与土壤中类似,小麦茎叶中的轻稀土 Ce 和 Nd 显示负异常.土壤中加入外源稀土后,改变了土壤中的稀土分布模式,小麦根部稀土的分布模式随土壤改变而改变,小麦茎叶部稀土分布模式却保持相对稳定,揭示根和茎叶对稀土元素的吸收方式存在差异.腐殖酸对土壤-植物系统中稀土的分馏作用影响较小.土壤 pH 的改变影响小麦对轻重稀土的吸收,低 pH 值时轻重稀土之间含量的差别减小,相反高 pH 值时增加,这种现象根部比茎叶更明显.

参考文献:

- 1 徐广尧.稀土在传统产业中的应用.稀土,1999,20(3):65~70.
- 2 王晓蓉.稀土元素的环境化学研究及发展趋势.环境化学,1991,10(6):73~78.
- 3 王云,魏复盛等编.土壤环境元素化学.北京:中国环境科学出版社,1995.
- 4 陈莹,王晓蓉,彭安.稀土元素分馏作用研究进展.环境科学进展,1999,7(1):10~17.
- 5 顾雪元,顾志忙,王晓蓉.土壤中腐殖酸与稀土离子作用的傅里叶变换红外光谱.分析化学,2001,29(5):569~572.
- 6 戴乐美,李忠,贝源等.环境背景值和环境容量研究.北京:科学出版社,1993.
- 7 P·亨德森编.稀土元素地球化学.北京:地质出版社,1989.
- 8 谢晓梅,徐路等. La 在大豆幼苗根中的分布.稀土,1999,20(1):61~63.
- 9 魏幼璋.钕在油菜中的分布、运输和细胞定位.中国稀土学报,2000,18(3):278~281.
- 10 冉勇,刘铮.外源稀土在我国主要土壤中化学形态的研究.稀土,1993,14(2):31~35.