

外源稀土对土壤中稀土和重金属可交换态的影响

丁士明¹, 张自立², 梁涛^{1*}, 孙琴³, 查立新⁴ (1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. 安徽农业大学, 合肥 230036; 3. 南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093; 4. 安徽省地质实验研究所, 合肥 230001)

摘要: 通过土壤旱作和淹水 2 种培养方式, 研究了不同时期添加外源稀土对黄褐土中稀土和重金属 Fe、Mn、Zn 可交换态含量的影响。研究结果表明, 稀土处理显著提高土壤中可交换态含量, 其分配系数也随之增大, 但绝大部分仍维持在 10% 以下。淹水条件下交换态稀土的含量比旱作高, 但随培养时间的延长逐渐降低。随稀土处理浓度的升高, 交换态稀土组成逐渐向外源稀土成分靠近, 并在 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上达到相对稳定。土壤中交换态 Fe、Mn、Zn 的含量随稀土处理浓度的升高呈线性升高, 其中稀土对 Mn 的作用最强。

关键词: 稀土; 重金属; 交换态; 黄褐土

中图分类号: X17 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)04-05-0122

Effect of Extraneous Rare Earths (REs) on Form of Soil Exchangeable REs and Heavy Metals

Ding Shiming¹, Zhang Zili², Liang Tao^{1*}, Sun Qin³, Zha Lixin⁴ (1. Institute of Geography, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. Department of Soil & Agrichemistry, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 3. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing 210093, China; 4. Anhui Institute of Geological Experimentation, Hefei 230001)

Abstract: The effects of extraneous rare earths (REs) on the form of exchangeable REs and heavy metals Fe, Mn and Zn in yellow cinnamon soil in different terms were studied through soil culture in both dry and inundated condition. The result showed that the treatments of REs enhanced the contents of soil exchangeable REs (EX-REs) and its distribution coefficients also increased while most still remained under 10%. The contents of EX-REs in inundated condition were higher than that in dry condition, but they decreased with the duration of soil culture. The composition of EX-REs in soil gradually approached that in extraneous REs, and it remained relatively steady over the treatment with $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ applied REs. Applying REs raised the contents of exchangeable heavy metals, and the contents of exchangeable Fe, Mn and Zn increased with linear trend, of which the effect of REs on Mn was the strongest one.

Keywords: rare earths; heavy metal; exchangeable form; yellow cinnamon soil

近年来,随着大量稀土以喷施和基肥的形式进入农田生态系统,其环境效应受到广泛关注^[1]。农用稀土进入土壤环境后的归趋,已成为当前稀土风险性评价关注的热点之一^[2]。在砖红壤、黄棕壤、黑土和黑钙土中,外源稀土主要以无定形结合态和有机结合态存在,而在红壤中则主要以交换态和氧化锰结合态存在^[3]。外源稀土进入土壤后,短时间内增加稀土活性成分的含量及其分配系数,但随时间的推移,在土壤中有不断被固定的趋势^[4]。土壤颗粒对稀土

元素的固定能力很强^[5,6],在田间条件下,水溶性稀土进入土壤后,很快转化为不溶于水形态,据此可不考虑农用稀土对水体的污染^[7]。此外连续 10 年种植作物后,植物地上部分带走稀土元素也非常有限^[8]。综上,外源稀土进入土壤后,绝大部分仍然滞留在土壤表层,长期施用稀

基金项目:国家自然科学基金重大项目(29890280);国家自然科学基金重点项目(40232022)

作者简介:丁士明(1978~),男,安徽安庆人,在读博士。

收稿日期:2002-10-26;修订日期:2002-12-25

* 通讯联系人(E-mail:liangt@igsnrr.ac.cn)

土必然造成稀土元素在土壤系统中的累积.外源稀土的累积和吸附对土壤肥力^[9~12]、土壤溶液组成^[13,14]、土壤生化过程^[15]及土壤微生物和酶活性^[16,17]具有显著影响.施加外源稀土对土壤硝态氮无显著影响,但有效氮和铵态氮含量明显降低^[9,10],而且稀土与磷的沉淀作用也降低了土壤有效磷的含量^[10,18].由于钾在土壤中以无机矿物态存在,有机态很少,因而稀土对土壤有效钾无显著影响^[12].

虽然大量文献报道了外源稀土进入土壤后的形态分配和转化规律^[3~8],但迄今对稀土可交换态的含量及其成分的动态变化知之甚少,尤其是外源稀土对土壤中重金属元素可交换态含量的影响仍缺乏研究.此外,过去的研究大多侧重旱作土壤,而忽略了淹水条件下的变化.为此,本研究通过将混合稀土添加到黄褐土中,有针对性地研究了在旱作和淹水 2 种方式下,外源稀土不同处理对黄褐土中交换态稀土含量和组成,以及交换态 Fe、Mn、Zn 含量的影响,并探讨了影响的可能机理,旨在为农用稀土的环境风险性评价提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自合肥市郊区的黄褐土,其基本理化性状为:pH(H_2O) 6.80,有机质 $12.3 g \cdot kg^{-1}$,全氮 $1.51 g \cdot kg^{-1}$,有效氮 $75.6 mg \cdot kg^{-1}$,有效磷 $7.2 mg \cdot kg^{-1}$,速效钾 $83 mg \cdot kg^{-1}$,稀土含量 $143.1 mg \cdot kg^{-1}$,交换态稀土含量 $1.05 mg \cdot kg^{-1}$,稀土最大吸附量 $6.5 mg \cdot g^{-1}$.供试稀土为包头包钢稀土三厂生产的 $ReCl_3 \cdot 6H_2O$,含 Re_2O_3 46.64%(质量分数),以轻稀土 La、Ce 为主(>97%).

1.2 实验方法

实验土壤风干后,按旱作培养 N 0.075 $g \cdot kg^{-1}$ 、 P_2O_5 0.1 $g \cdot kg^{-1}$ 、 K_2O 0.075 $g \cdot kg^{-1}$ (肥料品种分别为 NH_4NO_3 、 $NH_4H_2PO_4$ 和 KCl),淹水培养 N 0.1 $g \cdot kg^{-1}$ 、 P_2O_5 0.067 $g \cdot kg^{-1}$ 、 K_2O 0.1 $g \cdot kg^{-1}$ (肥料品种分别为 $NH_4H_2PO_4$ 、 NH_4Cl 和 KCl)加入基肥.每份称取 120g 土,放

入高为 10cm 的塑料杯中,将稀土事先配成溶液,按处理 0、50、100、200、300、500、700、1000 $mg \cdot kg^{-1}$ (以 Re_2O_3 计)分别加入杯中,并加入蒸馏水使各处理含水量相同.充分混匀后,旱培所有处理先放置在阴凉通风处至土壤含水量接近旱地水平,然后放入培养箱,水分控制在田间持水量的 65%~70%之间;淹水处理直接放入培养箱,保持水层高 2cm.2 种培养方式下培养箱温度均控制在 30℃,按称重法每 2d 加水 1 次.每处理 3 次重复,分别在 2 周(2W)、8 周(8W)后取样.样品经自然风干后,过 1mm 筛待测.

1.3 测试方法

稀土及 Fe、Mn、Zn 可交换态的提取采用文献[19]的方法,提取剂为 $1 mol \cdot L^{-1}$ 中性 $Mg(NO_3)_2$,5:1 水土比,25℃恒温振荡 2h 后,离心,清液用 ICP-AES 测定交换态稀土元素和 Fe、Mn、Zn 的含量.交换态 Fe、Mn、Zn 仅分析第 8 周的样品.

2 结果与讨论

2.1 外源稀土对土壤交换态稀土含量的影响

2.1.1 土壤交换态稀土含量的变化

外源稀土处理对土壤中交换态稀土含量有显著的影响(见表 1),随外源稀土添加量的升高,交换态稀土含量均呈上升趋势.分析表明,外源稀土处理浓度与土壤中可交换态稀土含量之间有极显著的线性正相关(相关系数旱 2W、旱 8W、水 2W、水 8W 分别为 0.9870^{**}、0.9841^{**}、0.9868^{**}、0.9766^{**}, $p_{0.01} = 0.7978$, $n = 8$).分配系数(即土壤中交换态稀土含量占总稀土含量的百分比)绝大部分在 10%以下,与过去的研究结果较接近^[3].水分条件影响稀土的形态分配,淹水培养下土壤中交换态稀土含量及其分配系数均比旱培土壤高,其原因与氧化还原条件有关. Eh 的降低可使土壤中的铁锰氧化物部分还原溶解,释放出少量被专属吸附的稀土^[20].

不同培养时期旱培条件下土壤中交换态稀土含量很稳定,而淹水条件下则明显不同.随培养时间的延长,交换态稀土含量有下降的趋势,

如第 8 周 $1000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 处理比第 2 周减少 26.31% . 造成这种现象的主要原因之一, 可能与土壤 pH 的变化有关. 稀土元素的有效性与 pH 值有很大的关系^[21], 添加稀土后淹水土壤的 pH 在降低(主要是稀土水解造成)后又趋向升高, 使稀土有效性降低.

表 1 土壤中交换态稀土的含量及分配系数/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Table 1 Contents and distributions of exchangeable RE in soil/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

稀土 添加量	旱-2 W		旱-8 W		水-2 W		水-8 W	
	EX-RE ¹⁾	百分比 ²⁾	EX-RE	百分比	EX-RE	百分比	EX-RE	百分比
0	0.79	0.55	1.39	0.97	2.93	2.04	2.58	1.80
50	2.03	1.09	2.70	1.45	5.24	2.82	3.11	1.67
100	3.83	1.68	5.45	2.39	8.55	3.74	5.01	2.19
200	7.92	2.52	9.34	2.98	17.10	5.45	8.66	2.76
300	11.64	2.92	13.52	3.39	23.08	5.78	13.89	3.48
500	24.41	4.29	22.88	4.02	56.63	9.94	36.88	6.47
700	36.86	4.98	35.28	4.76	68.07	9.19	48.28	6.52
1000	64.19	6.44	63.25	6.35	109.13	10.95	93.61	9.40

1) 为测定出的 La、Ce、Nd、Pr、Y、Gd、Yb、Dy 8 种元素含量之和, 其它稀土元素含量均在检测限以下, 对 EX-REs 影响可忽略;
2) 表示总稀土含量为土壤内源与外源稀土含量之和, 外源 REs 由 Re_2O_3 折算得出, 采用 La、Ce 原子量的平均值进行计算

2.1.2 土壤中交换态稀土组成的变化

土壤中交换态稀土组成(此处仅研究含量较高的 La、Ce、Nd、Pr 4 种元素)随外源稀土添加量的上升而呈现有规律的变化(图 1), 波动最大的在 $200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下的处理. 如在旱培条件下, La、Ce 等元素交换态占有量急剧上升, Pr、Nd 则急剧降低, 而 $200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上的处理, 曲线变平缓, 交换态稀土组成相对稳定. 造成此现象的主要原因是内源与外源稀土成分之间存在巨大的差异, 外源稀土以 La、Ce 为主($>97\%$), 添加到土壤后必然造成交换态 La、Ce 的迅速增加, 而含量极少的其它元素虽交换态绝对含量增加, 相对量却锐减. 土壤中交换态稀土元素的本底值很低, 当稀土添加量达到 $200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上, 此时土壤本身的微量内源稀土对土壤中的稀土组成已基本没有影响, 交换态稀土含量大小和组成已完全由外源稀土成分决定. 通过数据分析得到稀土处理下土壤中交换态稀土元素含量与交换态 La 含量间的比值, 此值由土壤本底值(La: Ce: Nd: Pr = 1: 0.72 ~ 1.33: 0.4: 0.12)逐渐向混合稀土材料成分间的比值(La: Ce: Nd: Pr = 1: 0.77: 0.026: 0.025)靠近(以 $200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 处理为例, 旱培 La: Ce: Nd: Pr = 1: 0.73 ~ 0.78: 0.023 ~ 0.029: 0.021 ~

0.023, 淹水 La: Ce: Nd: Pr = 1: 0.9 ~ 1.0: 0.031: 0.022 ~ 0.025), 进一步说明了外源稀土处理与土壤中交换态稀土组成的密切关系, 与通过“指纹分析”得到外源稀土作用下植物体内稀土分布模式的变化很类似^[22]. 所以“指纹分析”不仅可用于指示植物体内稀土元素组成的变化, 在土壤体系中利用此方法也可以得到满意的结果. 可将两者结合, 同时指示土壤和植物中稀土组成的变化以及两者之间的联系. 当然, 不能排除由于吸附-解吸动力学上的差异, 造成土壤中交换态稀土组成的变化. 如在淹水条件下, 交换态 La 占有量急剧上升, 而 Ce 并不增加, 反而有所降低, 可能是土壤颗粒对 La、Ce 的固定能力的差异造成.

从图 1 中还可看出, 不同时期交换态稀土组成也有变化. 以 La、Ce 为例, 旱培条件下比较稳定, 只有高浓度处理时 La 占有量略有上升, Ce 下降. 淹水条件下趋势相同, 但变化更大, 交换态 La 占有量显著增加, 而 Ce 显著降低. 表明不同土壤水分条件下稀土元素的形态转化存在差异.

2.2 外源稀土对土壤中重金属 Fe、Mn、Zn 可交换态含量的影响

外源稀土对重金属 Fe、Mn、Zn 可交换态含

量的影响如图 2. 外源稀土处理显著提高土壤中交换态 Fe、Mn、Zn 的含量. 随稀土处理浓度升高, 交换态 Fe、Mn、Zn 含量呈线性上升, 相关方程见表 2. 比较方程的 k 值可知, 稀土处理对 Mn 的作用最强, 其次是 Zn 和 Fe; 不同培养条件下稀土的作用强度也有差异, 旱培条件下稀土提高交换态 Mn 的幅度大于淹水条件下, Fe、Zn 则相反.

引起土壤 Fe、Mn 形态转化的主要因素是

土壤酸碱性和氧化还原电位, Zn 形态转化的主要因素是土壤酸碱性和同时土壤中腐殖质和有机物的螯合作用对 Mn、Zn 的形态分配也有很大影响. 研究表明, 土壤 pH 的降低, 均能使代换性 Fe、Mn、Zn 含量增加^[23], 因此添加外源稀土降低土壤 pH 值(未发表资料)可能是稀土处理增加 Fe、Mn、Zn 可交换性含量的主要原因. 稀土元素水解后离子的电价较高, 电荷密度大, 也可同 Mn、Zn 竞争有机分子上的络合位点, 使

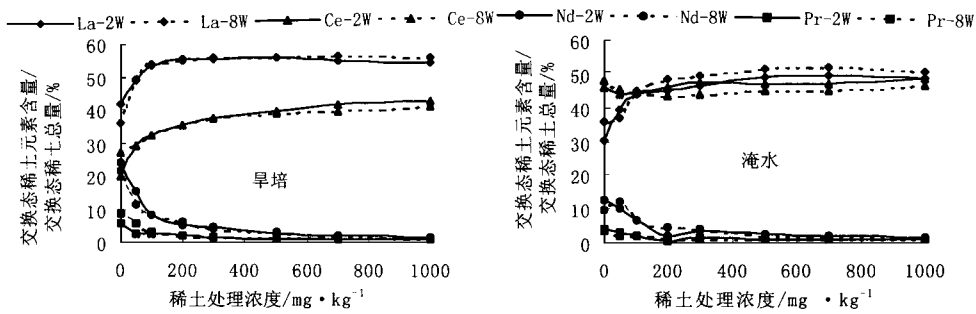


图 1 土壤中交换态稀土组成的变化

Fig. 1 Composition change of exchangeable REs in soil

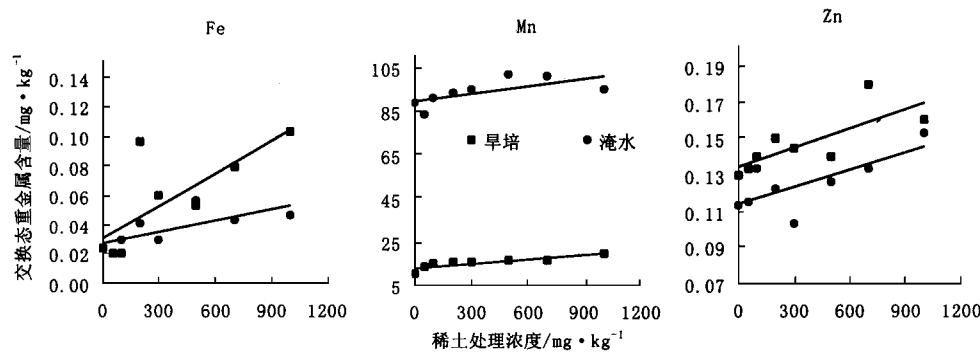


图 2 不同稀土处理对交换态 Fe、Mn、Zn 含量的影响

Fig. 2 The effect of REs on the contents of exchangeable Fe, Mn, Zn

表 2 外源稀土处理浓度与土壤中交换态 Fe、Mn、Zn 含量之间的回归方程¹⁾

Table 2 Regression equations of concentrations of applied REs and contents of exchangeable Fe, Mn and Zn				
元素	培养条件	方程	k	相关系数 r
Fe	旱培	$y = 7 \times 10^{-5} x + 0.031$	7×10^{-5}	0.7574 *
	淹水	$y = 3 \times 10^{-5} x + 0.027$	3×10^{-5}	0.7388 *
Mn	旱培	$y = 6.6 \times 10^{-3} x + 13.04$	6.6×10^{-3}	0.8777 **
	淹水	$y = 11.9 \times 10^{-3} x + 89.25$	11.9×10^{-3}	0.6781 *
Zn	旱培	$y = 4 \times 10^{-5} x + 0.14$	4×10^{-5}	0.7598 *
	淹水	$y = 3 \times 10^{-5} x + 0.11$	3×10^{-5}	0.7313 *

1) x 为稀土处理浓度, y 为交换态含量; * 为显著相关, ** 为极显著相关, $p_{0.05} = 0.666$, $p_{0.01} = 0.798$, $n = 8$

不能被代换出来的部分 Mn、Zn 离子释放出来成为交换态。

3 结 论

外源稀土对土壤中稀土和重金属 Fe、Mn、Zn 可交换态均有显著的影响。稀土处理显著提高土壤中交换态稀土含量,其分配系数也逐渐升高,但绝大部分仍维持在 10 % 以下。淹水条件下交换态稀土的含量比旱培条件下高,但随培养时间的延长有逐渐降低的趋势。随稀土处理浓度的升高,交换态稀土组成逐渐向外源稀土成分靠近,并在 200 mg·kg⁻¹ 以上达到相对稳定,此时旱培条件下组成固定,淹水条件下在不同时期仍有一定的变化。土壤中交换态 Fe、Mn、Zn 的含量随稀土处理浓度的升高呈线性增加,其中稀土对 Mn 的作用最强。

参考文献:

1 郭伯生,竺伟民,熊炳昆. 农业中的稀土. 北京: 中国农业出版社,1988.

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 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):35~35.

4 黄圣彪,李得成,王东红等. 外源稀土在土壤中各形态的动态变化. 环境科学,2002,23(2):117~119.

5 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. 中国稀土学报,1996,14(3):249~253.

6 竺伟民,章力干,张继榛等. 稀土在土壤中运移数值模拟研究. 中国稀土学报,1996,14(4):341~346.

7 鲁鹏,王子健,王文华等. 华北模拟实验地块大气、降水、地表径流和土壤中稀土浓度分布及施用农用稀土的影响. 中国稀土学报,1997,15(2):155~159.

8 庞欣,王东红,李德成等. 连续种植作物后对土壤中各稀土元素消耗的研究. 农业环境保护,2000,19(6):327~329.

9 徐星凯,王子健,刘琰. 稀土元素对土壤中尿素水解及其

水解产物行为的影响. 应用生态学报,2001,12(5):739~742.

10 鲁鹏,刘定芳,马梅,王子健. 外源稀土微肥对土壤氮磷养分的影响. 环境科学学报,1999,19(5):532~535.

11 刘定芳,王子健. 施加外源稀土元素对土壤中氮形态转化和有效性的影响. 应用生态学报,2001,12(4):545~548.

12 褚海燕,朱建国,谢祖彬等. 镧积累对红壤有效养分的影响. 农村生态环境,2000,16(4):33~35.

13 朱建国,谢祖彬,褚海燕等. 外源镧对红壤、水稻土肥力参数的影响. 中国稀土学报,2001,19(3):261~263.

14 谢祖彬,朱建国,褚海燕等. 外源镧的吸附对红壤阳离子交换量和溶液组成的影响. 南京农业大学学报,2000,23(2):61~64.

15 褚海燕,曹志洪,谢祖彬等. 镧对红壤微生物碳、氮及呼吸强度的影响. 中国稀土学报,2001,19(2):158~160.

16 Tang Xinyun, zhang Zili, zhou Bangbing. Effect of lanthanum on quantity of major microorganism groups in yellow cinnamon soil. J Rare Earth, 1998, 16(3):193~197.

17 褚海燕,朱建国,谢祖彬,李振高,曹志洪. 稀土元素镧对红壤脲酶、酸性磷酸酶活性的影响. 农业环境保护,2000,19(4):193~195.

18 Diatloff E, Asher C J, Smith F W. Concentrations of rare earth elements in some Australian soils. Aust J Soil Res., 1996, 34: 735~747.

19 邵孝侯,邢光熹. 连续提取法区分土壤重金属元素形态的研究及其应用. 土壤学进展,1994,22(3):40~46.

20 曹心德,陈莹,王晓蓉. 环境条件变化对土壤中稀土元素溶解释放的影响. 中国环境科学,2000,20(6):486~490.

21 Diatloff E, Smith F W, Asher C J. Rare earth elements and plant growth: Effects of lanthanum and cerium on root elongation of corn and mungbean. Journal of Plant Nutrition, 1995, 18(10):1963~1976.

22 Wang Zijian, Liu Dingfang, Peag Lu, Wang Chunxia. Ecological risk assessment, accumulation of rare earth elements in corn after agricultural application. J Environ Qual., 2001, 30: 37~45.

23 袁可能. 植物营养元素的土壤化学. 北京: 科学出版社, 1983.