

# 外源稀土在土壤中的形态转化研究<sup>1)</sup>

刘亚力 刘俊华 王子健 彭安

(中国科学院生态环境研究中心, 环境水化学国家重点实验室, 北京, 100085)

## 摘 要

研究了外源可溶性稀土进入土壤后的形态分布及形态转化的时间进程。外源稀土进入土壤(华北潮土)后迅速向各个形态转化, 实验进行了60d, 稀土形态在此期间内的变化结果表明: 交换态迅速下降; 碳酸盐结合态的变化情况与交换态基本相同, 只是下降的幅度较交换态小; 铁锰氧化物结合态先微弱地上升, 然后逐步下降; 有机结合态则先稳定再逐步升高, 外源稀土可在此态积累; 残渣态在实验期内基本稳定, 无明显变化。

关键词: 稀土元素, 形态转化, 土壤。

近年来, 由于稀土元素在农业中作为微肥应用, 在环境化学方面, 特别在土壤、土壤到植物的传输方面已进行了较多的研究工作<sup>[1,2]</sup>, 但对于稀土进入环境后的动态分布及长期使用后对环境的影响等研究尚处于开始阶段。稀土在土壤环境中的形态不同, 不同类型土壤中稀土元素的移动性与生物可给性会有很大的差异。因此, 还必须研究其形态及形态转化过程, 相当多的作者将土壤中的稀土划分为各种结合态<sup>[3,4]</sup>。在这些研究中, 研究者多注重各形态的提取方法及各形态的比例, 而忽视转化的方向与时间进程。而外源稀土, 如稀土微肥进入土壤后的形态转化方向与随时间的变化, 将提供外源稀土元素进入土壤后, 其赋存形态的变化趋势及对生物有效性影响的信息, 对了解农用稀土进入土壤后的迁移转化规律具有更实际的意义。

本研究按常用稀土微肥中稀土的比例制备成稀土元素混合物作为外源稀土, 加入受试土壤中, 以 Tessier 连续提取法划分稀土化学形态<sup>[5]</sup>, 研究稀土元素的形态分布及随时间变化的趋势, 指出了外源稀土进入土壤后的形态转化及时间进程。

## 1 实验部分

### 1.1 供试土壤及前处理

土壤样品采自北京北郊农田表层0—20cm, 为华北平原潮土, 清除植物残余物, 在室内经风干后粉碎过20目筛, 依照文献[6]测定土壤的理化性质。

称取500g筛后土壤放入 $\phi 12\text{cm} \times 12\text{cm}$ 底部开孔的塑料盆中, 加入蒸馏水使土壤饱和, 平衡一周后, 在各盆内分别加入混合硝酸稀土溶液( $\text{pH} = 5$ )拌匀, 同时保持土壤

1) 国家自然科学基金资助项目(29890280-1)。

的持水量基本恒定. 加入的稀土分别为 1, 5, 15 和 30mg 共 4 个处理组, 同时设对照组, 对照和处理组的重复数均为 3. 稀土加入后于 2, 4, 10, 16, 20, 30, 60d 取样, 样品自然风干后立即测定其中的稀土形态, 同时测定水份并计算出干土重.

### 1.2 化学提取程序及稀土元素测定方法

所采用的连续提取分级方法系根据参考文献 [5] 略加修改. 本研究将土壤总稀土划分为交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态五种形态. 具体操作步骤如下:

(1) 交换态 称取土样 4.00g 于 50ml 锥形瓶中, 加入 25ml  $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  NaAc (pH8.2), 25℃ 振荡 2h, 转入离心管中, 在  $2000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  下离心, 收集上清液, 残留土样以少量蒸馏水洗后合并水相, 残渣供下一级形态提取用.

(2) 碳酸盐结合态 取 (1) 所得残渣加入 25ml  $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  NaAc (pH5.0), 25℃ 振荡 2h, 转入离心管中, 同样条件下离心后取上层清液.

(3) 铁锰氧化物结合态 将步骤 (2) 所得残渣加 15ml  $0.04\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ -25% (V/V) HAc,  $96\pm 3^\circ\text{C}$  水浴中加热 8h, 同上条件分离固液相;

(4) 有机结合态 取步骤 (3) 的残渣加 10ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (以浓硝酸调至 pH2.0), 置于  $85\pm 2^\circ\text{C}$  水浴中加热至近干, 冷却后用 5ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (pH2.0) 再处理一次, 以 25ml  $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  NaAc (pH8.2) 提取, 提取方法同交换态.

(5) 残渣态 第 (4) 的残留土样转入锥形瓶中, 依次加入 5ml 浓  $\text{HNO}_3$  和 5ml 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  置于电炉上加热, 消化至土样变白, 溶液近干, 然后加入 20ml  $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  NaAc 提取, 提取方法同交换态.

各态提取后, 过滤, 溶液中总稀土含量用偶氮氯磷 III 作比色剂及三波段比色法<sup>[7]</sup>测定, 以日本岛津 UV-120-02 分光光度计测量, 所用试剂均为分析纯.

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤中稀土元素各形态的分布及含量

实验土壤 pH 值为 8.01, 有机质含量为 5.06%, 其稀土含量为  $150\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 主要以 La, Ce 等轻稀土为主, 其中 La, Ce 分别占总稀土的 20%—22%. 所试土壤中稀土元素总量的形态分布研究结果表明, 稀土元素主要以残渣态形式存在, 稀土元素形态的分布如下: 残渣态含量最多, 在 61% 至 63% 之间; 碳酸盐结合态次之, 在 12% 至 14% 之间; 交换态含量在 9% 至 12% 之间, 有机结合态在 7% 至 9% 之间, 铁锰氧化物结合态最少, 在 4% 至 5% 之

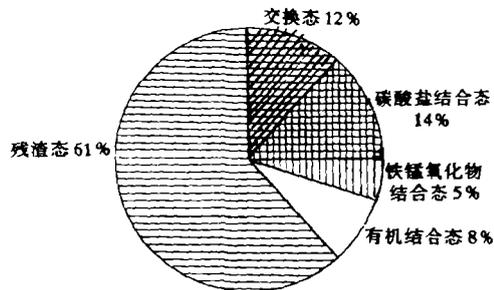


图 1 受试土壤中稀土元素各形态的分布  
(五种形态测量值的相对标准偏差为 0.02—0.05)

Fig. 1 Distribution of various species of REEs in test soil

间. 数据如图 1 所示.

## 2.2 外源稀土进入土壤后的形态分布与转化

外源稀土进入土壤后的形态分布与随时间的变化结果列入表 1, 结果表明; 采集土壤样品中原有稀土元素各形态随时间变异很小, 表明原有各形态处于相对稳定状态. 而加入的外源稀土其形态分布随时间的延长有较大变化. 外源稀土加入土壤后, 各形态有不同的转化趋势: 随时间的延长, 交换态迅速上升, 然后下降; 碳酸盐结合态这部分稀土元素被吸持于碳酸盐表面或者以共沉淀形式存在, 它的变化情况与交换态基本相同, 只是下降的幅度较小; 铁锰氧化物结合态本来含量就比较低, 随着时间增加, 其含量有微弱的上升; 有机结合态在外源稀土加入初期变化不大, 后期逐步升高; 残渣态基本稳

表 1 外源稀土进入土壤后各形态的含量 ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

Table 1 Content of species of REEs in soil after adding REEs

结合态	时间/d	加入稀土量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$				
		0	2	10	30	60
交换态	2	17.60	18.52	20.76	38.32	56.12
	4	18.32	22.04	25.64	38.76	59.16
	10	16.88	16.92	24.28	31.08	50.84
	16	14.00	17.16	25.72	25.72	49.92
	20	18.32	19.60	21.16	26.20	40.48
	30	17.60	18.40	19.68	21.28	39.88
	60	17.60	19.80	20.52	22.76	33.60
碳酸盐结合态	2	20.52	25.56	33.48	48.08	71.84
	4	21.24	25.60	37.84	50.00	74.96
	10	21.24	24.56	36.2	54.88	66.00
	16	21.24	22.00	31.08	56.08	58.76
	20	21.24	21.6	27.32	41.88	50.48
	30	20.52	21.8	28.92	47.96	52.8
	60	20.52	21.56	30.52	48.64	57.68
铁锰氧化物结合态	2	7.68	7.68	7.80	7.68	8.52
	4	8.28	7.92	9.00	9.20	9.20
	10	8.28	7.76	7.76	7.96	13.08
	16	7.28	6.84	7.92	7.64	11.76
	20	8.28	8.4	13.2	11.88	14.56
	30	7.68	9.44	9.36	10.24	13.36
	60	7.68	8.16	8.48	10.16	11.60
有机结合态	2	12.48	13.08	13.52	13.72	15.00
	4	12.56	12.52	12.68	12.96	13.36
	10	11.12	10.72	11.04	16.92	16.84
	16	11.84	11.72	14.68	18.76	25.08
	20	12.56	12.92	17.12	24.48	33.00
	30	12.56	12.52	16.64	27.68	35.56
	60	11.84	11.68	13.36	24.96	40.72
残渣态	2	92.40	92.40	92.80	92.00	92.40
	4	92.00	92.40	92.40	92.80	92.40
	10	92.00	92.80	92.80	92.80	92.40
	16	92.00	92.40	93.20	92.80	92.00
	20	92.00	92.80	92.80	92.80	92.00
	30	92.00	92.80	93.60	92.80	92.80
	60	92.40	92.80	93.20	93.20	92.40

定,无明显变化.为更明确地观察其变化.

现将加入 30mg 组的数据作图 2,图中示出原土壤中各形态,实验是从 2d 后开始取样.

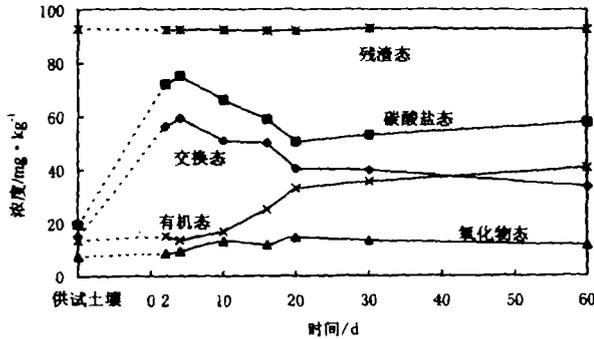


图 2 外加稀土 ( $60\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{土}$ ) 组时各形态的时间进程

Fig. 2 Time courses of various REEs species after adding REEs  $60\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  to soil

从图 2 中可以看到,外源稀土加入后,开始时交换态增加,但很快下降,说明该部分稀土可很快地被吸附或络合,转化为其他形态,约三周后下降速度减慢.结果也说明稀土微肥为什么只在短期内能有效地被利用.碳酸盐结合态在前一阶段类似交换态的变化,不同的是三周后缓慢增加.铁锰氧化物结合态变化很小,基本上可以忽略.有机结合态稀土元素是指被有机物络合或螯合的那部分稀土元素,可以认为主要是土壤有机物腐植酸类络合物.有机结合态在前一周内,各组含量基本稳定,一周后逐步升高.可以认为这时交换态的稀土开始与土壤中配位体反应,使之转化到有机结合态,但以后反应相对缓慢,总的趋势是增加.样品残渣态这部分是指和原生或次生矿物牢固结合的那部分稀土元素.实验期内相当稳定.从以上结果可以认为,外源稀土进入环境后,将在碳酸盐结合态及有机结合态积累.这为以后与再种植作物后的结果比较,可以对稀土的归宿提供信息.

### 3 结论

外源稀土进入土壤(华北潮土)后迅速向各个形态转化,60d内,交换态迅速下降;碳酸盐结合态的变化情况与交换态基本相同,只是下降的幅度较交换态小;铁锰氧化物结合态先微弱地上升,然后逐步下降;有机结合态则先稳定再逐步升高,外源稀土可在碳酸盐结合态及有机结合态积累;残渣态在实验期内基本稳定,无明显变化.

#### 参 考 文 献

- [1] 彭安,王子健,稀土环境化学研究的近期进展.环境科学进展,1995,3(4):22-32
- [2] 章申,王立军,张朝生,中子活化分析技术和稀土元素环境生物地球化学,现代核分析技术及其在环境科学中的应用,“现代核分析技术及其在环境科学中的应用”项目组编著,北京:原子能出版社,1994,

199—202

- [ 3 ] 陈照喜, 王晓蓉, 田笠卿, 外源可溶性稀土在土壤中的形态及有效性研究. 中国稀土学报, 1995, 13 (1) : 74—78
- [ 4 ] 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
- [ 5 ] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M, Sequential Extraction Procedure for the Speciation for Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 1979, 51 (7) : 844—850
- [ 6 ] 中国科学院南京土壤所编, 土壤理化分析. 北京: 农业出版社, 1980
- [ 7 ] 朱其清, 三波长分光光度法测定土壤中可溶态稀土总量. 土壤, 1992, 24 (4) : 219—221

1999年2月1日收到.

## SPECIATION TRANSFORMATION OF ADDED RARE EARTH ELEMENTS IN SOIL

*Liu Yali    Liu Junhua    Wang Zijian    Peng An*

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Center for  
Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

### ABSTRACT

In this paper, speciation distribution and transformation of added soluble rare earth elements has been studied. The rare earth elements adding to soils was rapidly transformed to other fractions. As time went on, soluble exchangeable rare earth elements decreased rapidly. Organic complexed rare earth elements remained unchanged firstly and then increased. Fe/Mn oxide bounded fraction initially rose, but sequently decreased, showed a peak. The residual fraction was stable.

**Keywords:** rare earth elements, speciation transformation, soil.