

外源稀土在土壤中各形态的动态变化

黄圣彪¹,李德成¹,王东红¹,彭安¹,王德清²(1. 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; 2. 沈阳农业大学,沈阳 110016)

摘要:在小麦整个生长期定期测定外源稀土进入土壤后各形态稀土随时间的变化,结果为:外源稀土进入土壤后可交换态稀土含量随时间的延长显著降低,减少的可交换态稀土一部分被小麦吸收,一部分被土壤所吸附,其中在分蘖期减少得最快;根系的分泌活动明显影响土壤中稀土元素的存在形态,铁锰氧化物结合态稀土含量在拔节期前逐渐增加,拔节期后略有下降;碳酸盐结合态稀土含量随时间的延长而降低,但下降幅度较小;有机物结合态与残渣态稀土含量随时间的延长没有发现明显的变化。

关键词:稀土;形态;变化

中图分类号:X53,R24 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2002)02-03-0117

Species Dynamic Change of Added Rare Earth Element in Soil

Huang Shengbiao¹,Li Decheng¹,Wang Donghong¹,Peng An¹,Wang Deqing²(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Center for Eco Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Shenyang Agriculture University, Shenyang 110016, China)

Abstract:After Rare Earth elements (REEs) was applied into soil , content of exchangeable species decreased obviously with time lapsing . The fastest decrease of content of exchangeable species occurred at wheat tillering stage . A part of the lost content of exchangeable species was absorbed by wheat , and the other part of that was absorbed by soil . The surface activity of iron/ manganese oxide was influenced obviously by the secretion function of root , content of iron/ manganese oxide binding species rapidly increased before wheat jointing stage , but it decreased quickly after wheat jointing stage . At all time , content of carbonate binding species decreased with time lapsing , and content of residual species and content of organic binding species didn't change .

Keywords:Rare Earth elements ;species ;dynamic change

我国是世界上稀土农用量最大的国家^[1],大量的稀土进入土壤后,将对土壤环境以及人类生活产生何种影响已引起人们的广泛注意^[2].稀土元素在土壤中的迁移能力、生物效应以及环境化学行为在很大程度上取决于其存在形态而非总量^[3].研究稀土元素在土壤中存在形态对于了解其在土壤-植物系统中元素的环境行为有着重要的意义。

目前,很多研究只注重于稀土元素在土壤中的存在形式以及各形态的提取方法^[4],而对于在植物生长期稀土元素在土壤中各形态之间的相互转化,以及植物根系活动对形态之间转化的影响还很少有报道。

通过土培试验研究了外源稀土进入土壤后,在小麦不同的生长期,按 Tessier 方法对稀土元素进行形态分级,了解土壤中外源稀土各种形态随时间的动态变化以及春小麦根系活动对稀土各形态所产生的影响。

1 材料与方法

1.1 供试土壤及试验设计

土壤来自北京近郊农场潮土层 0~20cm,其基础理化性质见表 1.盆栽试验的具体步骤为:取 6kg 过筛土壤,施入 N(1.76 mg/kg),P₂O₅(1.42 mg/kg),分别按 0,20,60 mg/kg 处理加入混合硝酸稀土,装入 $\phi 10 \times 150$ mm 底部有小孔的盆钵中,每个处理设 4 次重复.种入冀丰 2 号春小麦,在实验室内培养,每天浇定量的蒸馏水保证春小麦的正常生长.在春小麦整个生长期内分别在 1 叶 1 心期(T₁)、2 叶 1 心期(T₂)、3 叶期(T₃)、分蘖期(T₄)、拔节期(T₅)、灌浆期(T₆)、成熟期(T₇)取各处理土壤样品.待土壤样品自然风干,过 80 目筛后立即分析土壤中稀土形态。

1.2 稀土形态分级及测定方法

采用连续提取分级法将土壤总稀土划分为:可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、

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,博士研究生,主要从事环境化学和环境毒理学研究。
收稿日期:2001-01-11;修订日期:2001-05-19

残渣态 5 种形态^[5].

表 1 试验潮土理化性质

Table 1 Physic-chemistry properties of tested Fluvo-aquic soil

性质	粘粒含量	pH	CEC	有机质
	/ %	(H ₂ O)	/ cmol•kg ⁻¹	/ %
含量	59.9	7.97	10.39	1.68

(1) 交换态 取土 4.000g 放入 50 mL 的锥形瓶,加入 25 mL 1 mol/L NaAc (pH = 8.2), 25 ℃ 振荡 2 h, 转入离心管中 2000r/ min 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.

(2) 碳酸盐结合态 将残渣加入 25 mL 1 mol/L NaAc (pH = 5.0), 25 ℃ 振荡 2 h, 转入离心管, 收集上清液, 残渣供下一级形态提取.

(3) 铁锰氧化物结合态 步骤 2 的残渣加 15 mL 0.04 mol/L NH₂OH•HCl 和 25 % (V/ V) HAc, 96 ℃ 水浴中加热 8 h, 同上分离固液相.

(4) 有机结合态 步骤 3 的残渣加 10 mL 30 % H₂O₂ (以浓硝酸调至 pH = 2.0), 85 ℃ 水浴中加热至近干, 冷却后用 5 mL 30 % H₂O₂ (pH = 2.0) 再处理 1 次, 以 25 mL 1 mol/L NaAc (pH = 8.2) 提取, 提取方法同步骤 1.

(5) 残渣态, 取步骤 4 的残渣转入锥形瓶, 依次加入 5 mL 浓 HNO₃ 和 5 mL 浓 H₂SO₄ 置于电炉上加热, 消化至土样变白, 溶液近干, 然后加入 20 mL 1 mol/L NaAc 提取, 提取方法如交换态.

以上各步骤得到的待测液, 经过滤后, 溶液中的稀土总量用三波长比色法, 以 Becmon DU-650 连续分光

光度计测定^[6].

2 结果与讨论

2.1 试验土壤中稀土形态分布与含量

试验用土壤中稀土元素各形态分布见表 2. 从表 2 中可知供试土壤中的稀土元素主要以残渣态形式存在, 占土壤中稀土总量的 70 % 左右; 其次是碳酸盐结合态, 占总量的 17 %; 可交换态仅占稀土总量的 9 %; 铁锰氧化物结合态在 2 % 左右, 而稀土在土壤中有有机物结合态含量不到总稀土含量的 1 %. 说明土壤中的稀土绝大部分被土壤吸附和络合, 只有不到 10 % 的稀土可供植物吸收利用.

表 2 试验潮土本底稀土元素各形态分布及含量

Table 2 Content and distribution of species of REEs in the tested Fluvo-aquic soil

形态	含量/ mg•kg ⁻¹	分布比/ %
可交换态	15.1	9
碳酸盐结合态	25	17
铁锰氧化物结合态	3.9	2.3
有机物结合态	1.2	<1
残渣态	101.2	70

2.2 土壤中稀土元素各形态随时间的动态变化

在小麦整个生长期内, 外源稀土在土壤中各形态随时间的动态变化见表 3. 从表 3 中可以看出: 原土样中各稀土形态随时间的变化, 可交换态稀土含量随时间的延长明显减少, 减少的可交换态稀土, 一部分被小麦所吸收; 碳酸盐结合态稀土含量也逐渐下降; 铁锰氧化物结合态稀土含量显著增加, 说明土壤中减少的可交换态稀土还有一部分被铁锰氧化物吸附固定, 并不完全是被植物所吸收; 有机物结合态与残渣态在小麦

表 3 外源稀土在土壤中各形态含量在小麦整个生长期内随时间的动态变化/ mg•kg⁻¹

Table 3 Change of species of added REEs in soil with time during entire development of wheat

形态	浓度	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
可交换态	0	15.14	14.46	12.42	10.34	6.34	5.94	5.89
	20	25.44	21.28	17.63	15.43	8.42	8.12	7.98
	60	48.92	39.88	30.24	27.62	18.06	17.56	17.26
碳酸盐结合态	0	28.45	28.04	27.08	26.04	23.12	23.05	23.00
	20	30.40	29.32	28.93	28.25	26.54	26.10	25.99
	60	32.40	30.89	29.43	29.01	26.93	26.42	26.78
铁锰氧化物结合态	0	3.90	4.04	4.64	6.24	6.56	6.48	6.45
	20	5.03	5.57	6.62	9.34	9.86	9.81	9.80
	60	6.47	6.83	8.01	10.28	11.32	11.14	11.15
有机物结合态	0	1.83	1.83	1.79	1.89	1.80	1.74	1.87
	20	1.81	1.85	1.87	1.85	1.80	1.79	1.78
	60	1.96	1.86	1.83	1.79	1.84	1.91	1.90
残渣态	0	99.33	99.45	99.85	100.32	100.58	100.82	102.14
	20	99.85	99.85	100.25	100.25	101.35	100.22	103.43
	60	100.26	99.23	100.11	100.78	100.25	101.96	103.85

整个生长期较稳定,没有发生随时间的变化。

外源稀土进入土壤后,随时间的延长,可交换态稀土显著下降,其中在分蘖期下降最快,铁锰氧化物结合态在此时期并没有发生陡然上升的变化,说明小麦对稀土的吸收在分蘖期最快,可交换态在小麦生长后期变化不明显;碳酸盐结合态与可交换态有相同的变化趋势,但下降幅度较小;铁锰氧化物结合态稀土含量在小麦生长前期迅速上升,在小麦生长后期略有下降;在小麦整个生长期内,有机物结合态和残渣态变化不明显。

为了更好的说明外源稀土进入土壤后在小麦整个生长期内各形态随时间的变化,将 20 mg/kg 稀土处理的数据做图(见图 1)。

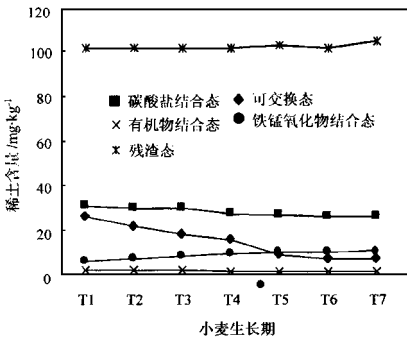


图 1 土壤中各形态的外源稀土(20 mg/kg)在小麦整个生长期内随时间的动态变化

Fig.1 Change of species of added REEs in soil with time during entire development of wheat

从图 1 中可以发现:外源稀土进入土壤后,可交换态稀土含量在拔节期前随时间的延长明显下降,在分蘖期下降的最快,此时小麦根系对可交换态稀土吸收最快,可交换态在拔节期后没有明显的变化,减少的可交换态稀土一部分被小麦根系所吸收,一部分被土壤所吸附固定,可交换态的这一变化规律恰好说明了稀土微肥只在施肥初期肥效较好^[7]。在拔节期前铁锰氧化物结合态稀土含量随时间的延长迅速升高,而拔节期后增加缓慢,说明粘土矿物铁锰氧化物对稀土离子有强烈的吸附作用,拔节期前,小麦的营养生长旺盛,根系活力强,分泌大量的有机酸,使根系周围微域土壤 pH 降低^[8],使铁锰氧化物表面活化^[9],从而增强了其对稀土离子的吸附能力;拔节期后,根系活力变弱,根系分泌有机酸减少,铁锰氧化物表面活性降低,此时对稀土离子的吸附能力变弱,因此铁锰氧化物结合态在

拔节期前后随时间的变化表现出不同的趋势。碳酸盐结合态与可交换态的变化趋势相同,只是变化幅度较小,拔节期前,根系周围微域土壤 pH 降低,导致碳酸盐结合态稀土分解。残渣态和有机物结合态稀土含量在试验期间相对稳定,被原生矿物或次生矿物牢固地固定。

从以上的试验结果可以发现:进入土壤的外源稀土只有很少的一部分被小麦吸收,大部分的稀土元素随时间的延长逐渐被土壤吸附固定,小麦的根系活动对土壤中稀土元素各形态的变化有明显的影响。

3 结论

小麦整个生长期内定期测定外源稀土进入土壤后各形态随时间的变化,发现:外源稀土进入土壤后可交换态稀土含量随时间的延长显著降低,减少的可交换态稀土一部分被小麦吸收,一部分被铁锰氧化物所吸附,其中在分蘖期减少得最快;根系的分泌活动明显增强了铁锰氧化物的表面活性,使之对稀土离子的吸附能力增强,拔节期前,铁锰氧化物结合态稀土含量逐渐增加,但拔节期后其含量略有下降;稀土元素碳酸盐结合态在土壤中随时间的变化也受到小麦根系分泌活动的影响,与可交换态随时间的变化趋势相同,但下降幅度较小;有机物结合态与残渣态稀土含量随时间的延长没有发现明显的变化。

参考文献:

- 1 杨元根. 稀土元素的农业地球化学研究. 地质地球化学, 1996, (4): 39 ~ 43.
- 2 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, 34(4): 22 ~ 32.
- 3 Lander L (ed.). Speciation of Metals in Water, Sediment and Soil System, Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 1987. 56 ~ 74.
- 4 陈照喜, 王晓蓉等. 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.
- 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 朱自清. 三波长法测定土壤中的稀土元素. 土壤, 1992, 24(2): 219 ~ 221.
- 7 郭伯生. 稀土在生物领域中研究进展. 稀土, 1999, 20(1): 64 ~ 68.
- 8 Nye P H. Acid-base Changes in the Rhizosphere, Advance in Plant Nutrition, 1985, 12: 129 ~ 153.
- 9 熊毅, 土壤胶体研究方法. 土壤胶体(第二册). 北京: 科学出版社, 1985. 88 ~ 97.