

土壤圈物质循环系列专著

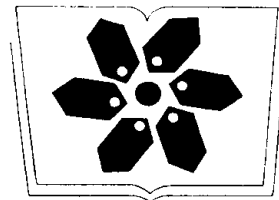
土壤微量元素和稀土元素化学

邢光熹 朱建国 著



科学出版社

www.sciencep.com



中国科学院科学出版基金资助出版

土壤圈物质循环系列专著

土壤微量元素和稀土元素化学

邢光熹 朱建国 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书从元素生物地球化学循环观点出发,应用地球化学、土壤物理化学的原理和方法,论述了中国土壤中微量重金属和微量非重金属元素及稀土元素在土壤和不同土壤组分中含量分布的地球化学规律,以及元素的形态和化学行为。简述了这些元素对植物生长,动物营养和人体健康的作用和影响。

本书可供从事农业、土壤、环境、生态科学工作者及有关院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

土壤微量元素和稀土元素化学/邢光熹,朱建国著. —北京:科学出版社, 2003

(土壤圈物质循环系列专著)

ISBN 7-03-010871-X

I. 土… II. ①邢…②朱… III. ①土壤—微量元素—研究②土壤—稀土元素—研究 IV. S153

中国版本图书馆CIP数据核字(2002)第069910号

责任编辑:陈培林/责任校对:宋玲玲

责任印制:刘士平/封面设计:腾莺图文设计公司

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003年1月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2003年1月第一次印刷 印张:21

印数:1-1500 字数:486000

定价: 58.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

本书从元素生物地球化学循环的观点出发,应用地球化学、土壤物理化学的原理和方法,阐述土壤微量元素和稀土元素生物地球化学循环中的一些基础性问题,并致力于微量元素和稀土元素地球化学与土壤化学的融合。论述了土壤微量元素和稀土元素在土壤和土壤剖面以及不同土壤组分中的分配,包括微量重金属元素在土壤矿质不同粒级及腐殖质不同组分中的分布,土壤溶液中微量重金属元素和稀土元素的浓度分布。讨论了土壤中微量元素的物理化学行为,包括它们与土壤氧化物、层状硅酸盐矿物和土壤有机质的反应。论述了微量元素和稀土元素在土壤中的形态转化,还包括了水田土壤淹水后微量元素的形态转化和石灰性土壤中 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ 体系的变化与微量元素形态转化的关系。

书中总结了著者和合作者十几年来在这一领域的研究结果,在引证和讨论时,也概括了近年来国内外的进展。书中所用的数据和资料绝大部分是首次发表,对于原始数据已在各章的有关图表中注明。所涉及的土壤微量元素和稀土元素化学的不同方面都是用统一的土壤样品进行的,具有一定的系统性和完整性。书中所涉及的微量元素和稀土元素分析所用的现代仪器的工作条件及其检测限度作为附录附在本书的后面,以供参阅。

本书是中国科学院土壤圈物质循环开放实验室计划编著的“土壤圈物质循环系列专著”之一,书中主要的研究结果、数据是从土壤圈物质循环开放实验室资助的课题取得的。参加编撰的人员还有徐莉英、邵孝侯、韩勇、杨文醒和史建文。

编著工作得到了土壤圈物质循环开放实验室历届主任的鼓励和支持。编写提纲经过以赵其国院士为首的土壤圈物质循环系列专著编委会的两次讨论,他们提出了许多宝贵的修改意见。唐诵六研究员对全书作了审校。在此,向土壤圈物质循环开放实验室和土壤圈物质循环系列专著编委会以及所有对本书的出版提供过帮助的人士致谢!

疏漏和错误之处,敬请指正。

著 者

2002年10月

目 录

前 言

第一章 概论	(1)
第一节 微量元素与植物、动物营养和人体健康及稀土元素与植物生长	(5)
一、微量元素与植物营养及稀土元素与植物生长	(5)
二、微量元素与动物营养和人畜健康	(9)
三、污染微量元素	(12)
第二节 微量元素和稀土元素的某些基本化学性质	(12)
一、过渡元素中有关元素的化学性质	(13)
二、卤族元素中有关元素的化学性质	(16)
三、与生命有关的其他元素的化学性质	(17)
第三节 与土壤微量元素和稀土元素有关的某些地球化学原理和规律	(18)
一、元素的地球化学分类	(18)
二、赋存微量元素和稀土元素的主要岩石和矿物	(19)
三、硫化物和氧化物矿床化学风化的地球化学特征	(21)
四、某些微量元素在沉积岩中分配的规律	(22)
五、元素在地壳中的迁移	(22)
六、矿物的类质同象	(23)
第二章 中国土壤微量元素含量	(27)
第一节 土壤中的锂(Li)、铷(Rb)和铯(Cs)	(27)
一、土壤中 Li 的含量	(27)
二、土壤中 Rb 的含量	(29)
三、土壤中 Cs 的含量	(29)
第二节 土壤中的铍(Be)、锶(Sr)和钡(Ba)	(30)
一、土壤中 Be 的含量	(30)
二、土壤中 Sr 的含量	(30)
三、土壤中 Ba 的含量	(31)
第三节 土壤中的锆(Zr)和铪(Hf)	(31)
一、土壤中 Zr 的含量	(32)
二、土壤中 Hf 的含量	(32)
第四节 土壤中的钒(V)和钽(Ta)	(33)
一、土壤中 V 的含量	(34)
二、土壤中 Ta 的含量	(34)
第五节 土壤中的铬(Cr)、钼(Mo)和钨(W)	(35)
一、土壤中 Cr 的含量	(35)

二、土壤中 Mo 的含量	(35)
三、土壤中 W 的含量	(36)
第六节 土壤中的锰(Mn)	(36)
第七节 土壤中的钌(Ru)	(36)
第八节 土壤中的钴(Co)、铑(Rh)和铱(Ir)	(38)
一、土壤中 Co 的含量	(38)
二、土壤中 Rh 的含量	(39)
三、土壤中 Ir 的含量	(39)
第九节 土壤中的镍(Ni)、钯(Pd)和铂(Pt)	(39)
一、土壤中 Ni 的含量	(39)
二、土壤中 Pd 的含量	(41)
三、土壤中 Pt 的含量	(41)
第十节 土壤中的铜(Cu)、银(Ag)和金(Au)	(41)
一、土壤中 Cu 的含量	(41)
二、土壤中 Ag 的含量	(42)
三、土壤中 Au 的含量	(42)
第十一节 土壤中的锌(Zn)、镉(Cd)和汞(Hg)	(42)
一、土壤中 Zn 的含量	(42)
二、土壤中 Cd 的含量	(43)
三、土壤中 Hg 的含量	(43)
第十二节 土壤中的硼(B)、镓(Ga)、铟(In)和铊(Tl)	(43)
一、土壤中 B 的含量	(43)
二、土壤中 Ga 的含量	(44)
三、土壤中 In 的含量	(45)
四、土壤中 Tl 的含量	(45)
第十三节 土壤中的锗(Ge)、锡(Sn)和铅(Pb)	(45)
一、土壤中 Ge 的含量	(45)
二、土壤中 Sn 的含量	(46)
三、土壤中 Pb 的含量	(47)
第十四节 土壤中的砷(As)、锑(Sb)和铋(Bi)	(48)
一、土壤中 As 的含量	(48)
二、土壤中 Sb 的含量	(48)
三、土壤中 Bi 的含量	(48)
第十五节 土壤中的硒(Se)和碲(Te)	(49)
一、土壤中 Se 的含量	(49)
二、土壤中 Te 的含量	(49)
第十六节 土壤中的氟(F)、溴(Br)和碘(I)	(49)
一、土壤中 F 的含量	(50)
二、土壤中 Br 的含量	(50)
三、土壤中 I 的含量	(50)

第三章 中国土壤微量元素分布的地球化学规律	(52)
第一节 土壤微量元素(含稀土元素)平均含量与地壳和平均沉积物丰度微量元素的分级比较	(52)
一、地壳、中国陆地地壳、平均沉积物和土壤微量元素丰度的十进位分级	(52)
二、土壤微量元素含量与地壳、中国陆地地壳和平均沉积物微量元素丰度十进位分级的比较	(55)
第二节 土壤微量元素(包括稀土元素)平均含量分布与地壳微量元素丰度分布规律的一致性	(59)
一、土壤微量元素的平均含量随原子序数增高而变化的规律	(60)
二、土壤微量元素含量的偶数规则	(63)
第三节 土壤微量元素的比值	(63)
第四章 中国土壤稀土元素含量和分布	(73)
第一节 土壤稀土元素含量	(73)
一、土壤中的镧(La)	(73)
二、土壤中的铈(Ce)	(75)
三、土壤中的镨(Pr)	(75)
四、土壤中的钕(Nd)	(76)
五、土壤中的钐(Sm)	(76)
六、土壤中的铕(Eu)	(77)
七、土壤中的钆(Gd)	(77)
八、土壤中的铽(Tb)	(77)
九、土壤中的镝(Dy)	(80)
十、土壤中的钬(Ho)	(80)
十一、土壤中的铒(Er)	(80)
十二、土壤中的铥(Tm)	(80)
十三、土壤中的镱(Yb)	(81)
十四、土壤中的镱(Lu)	(81)
十五、土壤中的钇(Y)	(81)
第二节 土壤稀土元素分布的地球化学规律	(82)
一、土壤镧系元素的总丰度	(82)
二、土壤轻组镧系元素(L _{REE})与重组镧系元素(H _{REE})的总量比值	(82)
三、土壤镧系元素的 δ Ce和 δ Eu	(85)
四、土壤稀土元素含量的偶数规则	(92)
第五章 微量元素和稀土元素在土壤剖面中的分布	(95)
第一节 微量元素在土壤剖面中的分布	(95)
一、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)、锌(Zn)和铜(Cu)	(95)
二、氟(F)、溴(Br)和碘(I)	(102)
三、钌(Ru)、钽(Ta)、铱(Ir)和银(Ag)	(106)
第二节 稀土元素在土壤剖面中的分布	(118)
一、稀土元素在土壤剖面中的分布遵循偶数规则	(119)

二、不同稀土元素在土壤剖面中地球化学分布的一致性	(119)
三、稀土元素在不同土壤剖面中的迁移和积聚行为	(140)
第六章 土壤矿质和有机组分中微量元素和稀土元素的含量和分配	(142)
第一节 微量元素和稀土元素在土壤矿质组分中的含量和分配	(142)
一、土壤矿质不同粒级中元素的含量	(142)
二、土壤矿质不同粒级中元素的相对含量	(148)
第二节 土壤有机组分中微量元素的含量和分配	(159)
一、土壤腐殖质不同组分中微量元素的含量	(159)
二、土壤腐殖质不同组分中微量元素的相对含量	(169)
三、土壤腐殖质不同组分中微量元素含量的频度分布	(169)
第七章 土壤溶液中微量元素和稀土元素的浓度和分配	(176)
第一节 土壤溶液中微量元素的质量浓度和分配	(176)
一、中国代表性土壤溶液中微量元素的质量浓度	(176)
二、土壤溶液部分微量元素的质量分数占土壤微量元素全量的百分率	(180)
三、土壤溶液中微量元素质量浓度原始数据的频度分布	(187)
第二节 土壤溶液中稀土元素的质量浓度和分配	(191)
一、土壤溶液中稀土元素质量浓度及其频度分布	(191)
二、土壤溶液中轻组镧系元素与重组镧系元素总量的比值	(202)
第八章 土壤微量元素的形态	(204)
第一节 土壤重金属微量元素形态分级的选择性提取剂	(204)
第二节 土壤重金属微量元素连续提取的形态分级方法	(210)
一、土壤微量重金属元素的形态	(210)
二、土壤和沉积物微量重金属元素连续提取分级方法	(211)
第三节 中国主要类型土壤重金属元素的形态区分及其在不同形态中的分配	(215)
一、形态和分配	(215)
二、土壤化学物理性质对重金属元素形态分配的影响	(225)
第九章 土壤中稀土元素的形态	(233)
第一节 土壤中水溶态稀土元素	(233)
一、土壤水提取液中稀土的总质量分数	(233)
二、土壤水提取液中单个稀土元素的质量分数	(235)
三、土壤剖面中水溶态稀土的质量分数和分布	(237)
第二节 土壤稀土元素的形态分级	(239)
第三节 土壤稀土元素的形态分布	(242)
一、土壤各稀土形态的提取率	(242)
二、土壤中可给态稀土元素	(243)
三、土壤中稀土元素不同形态的分异	(246)
第十章 土壤稀土元素的吸附与解吸	(254)
第一节 土壤稀土元素的吸附	(254)
一、土壤对稀土的吸附特性	(254)
二、土壤吸附稀土对阳离子交换量和溶液组成的影响	(257)

第二节	土壤稀土元素的解吸	(259)
一、	土壤吸持稀土的可交换解吸	(260)
二、	土壤化学吸附稀土的解吸	(262)
三、	土壤对吸附稀土的固定作用	(263)
第十一章	土壤微量元素与氧化物、层状硅铝酸盐矿物和有机质的反应	(266)
第一节	土壤微量元素与氧化物和层状硅铝酸盐矿物的反应	(266)
一、	多离子体系中氧化物、层状硅铝酸盐矿物和有机组分表面对微量元素的专性吸附	(267)
二、	单离子体系中土壤氧化物、层状硅铝酸盐矿物和有机组分表面对微量元素的专性吸附	(270)
三、	专性吸附态微量元素的解吸	(274)
第二节	土壤微量元素与腐殖酸的反应	(280)
一、	胡敏酸、富里酸与微量重金属离子络合反应的某些基本原理和概念	(281)
二、	胡敏酸、富里酸与过渡金属离子的络合反应	(282)
三、	胡敏酸、富里酸对过渡金属离子的还原反应	(287)
四、	胡敏酸、富里酸与某些过渡金属离子结合的性质	(290)
第三节	土壤氧化物及其水合物对重金属离子的吸附模型	(293)
一、	恒电容模型	(295)
二、	三电层模型	(296)
三、	斯特恩可变表面电荷-可变表面电势模型	(297)
四、	双电层模型	(299)
五、	1-PK 模型	(300)
第四节	土壤溶液中重金属离子形态模型	(301)
第十二章	淹水土壤和石灰性土壤中微量元素的形态转化	(306)
第一节	淹水对土壤中重金属微量元素的影响	(306)
一、	淹水后土壤中重金属微量元素的变化	(307)
二、	微量重金属元素在氧化层和还原层的分布	(319)
第二节	石灰性土壤中微量元素的形态转化	(320)
一、	不同温度和不同 CO ₂ 分压条件下土壤 pH 电导率和离子质量浓度的变化	(321)
二、	恒压变温条件下土壤离子质量浓度的变化	(323)
三、	离子浓度随反应时间的变化	(324)
附录		(328)

第一章 概 论

本书定名为“微量元素和稀土元素化学”。这里涉及到两个名词：“微量元素”和“稀土元素”，事实上这是两个概念完全不同的术语。“微量元素”(microelement)完全是量的概念，地球化学、土壤学、植物和动物营养生理学上常用这个名词。它是指在矿物岩石，土壤和动植物等自然体内含量很低的那些化学元素。在文献中也可见到“超微量元素”一词，表明在自然体中它们是数量更低的一些化学元素。也有人把微量元素叫做“痕量元素”(trace element)。这是从分析化学角度提出的，也是与数量有关的一个名词，反映了早期的分析化学水平。

在地球化学中，人们常将占地壳元素丰度总质量 99% 左右的 O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na 和 Ti 称为“大量元素”(macroelement)或常量元素，而其余的 1% 左右的元素称为微量元素。O'Nions 和 Pankhurst(1974)则将地壳中含量等于或低于 1000×10^{-6} 的任何一种元素称为痕量元素(微量元素)。由于构成自然界不同自然体的元素组成和数量的不同，大量元素的内涵也有所不同。如土壤不同于岩石和矿物，土壤的固相部分由矿质和有机质两部分组成。土壤学上常把 Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na 和 Ti 8 个元素称为大量元素。除此以外的矿质元素则称为微量元素或痕量元素。而土壤的有机部分则由 C, H, O 和 N 四个元素组成，S 在土壤有机部分与 C, H, O, N 相比则占比较小的份额。而植物体和动物体主要是由 C, H, O 和 N 四种元素构成，其次为 Ca, Mg, P, K, Na, Si, S 和 Cl。除这些元素外，在植物和动物体内可检测到的其他元素的数量都很低，也叫做微量元素或痕量元素。除 Fe 和 Ti 外，地壳、土壤、植物和动物等自然体微量元素的概念基本一致。

稀土元素(rare earth element, 简称 REE)是化学元素周期表上第 IIIB 族元素中的镧系元素，La 系元素的原子序数从 57 到 71 共 15 种元素：La(镧), Ce(铈), Pr(镨), Nd(钕), Pm(钷), Sm(钐), Eu(铕), Gd(钆), Tb(铽), Dy(镝), Ho(铥), Er(铒), Tm(铥), Yb(镱)和 Lu(镥)。通常讲的稀土元素除这 15 种镧系元素外，还包括同族的原子序数为 21 的 Sc(钪)和原子序数为 39 的 Y(钇)，共 17 种化学元素。Pm(钷)是一种铀核裂变产物，在自然界含量很低，在元素地球化学行为的研究中，通常不包括它。把 Sc 和 Y 这两种元素包括在内，是因为它们在化学性质上与镧系元素有某些相似之处。但由于 Sc 的某些地球化学行为如在自然界它与镧系元素的共生关系不大，以及它和其他地球化学性质的差异，也有人不要把 Sc(钪)包括在稀土元素之列。

在化学和地球化学上把除 Sc 以外的 16 种稀土元素，根据它们的物理化学性质和地球化学性质的主要差异及分离工艺的要求，一般分为轻稀土和重稀土两组：La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm 和 Eu 7 种元素称为轻稀土元素，也叫铈组元素；Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 及 Y 共 9 种元素称为重稀土元素，也叫钇组元素。Y(钇)之所以被列入重稀土组是因为它的离子半径在重稀土组之间，其他化学性质也和重稀土相似，在自然界也与重稀土共存。也有人不同意把包括钇在内的重镧系元素称为“重稀土”，因为钇的原子质量比镧系

元素轻,主张把重镧系元素连同 Y 称为钇族(组)元素。

为什么把位于元素周期表上第 IIIB 族的镧系元素叫做稀土元素? 稀土元素的发现是在 1794 年从硅、铍、钇矿中找到了钇开始的。18 世纪发现的稀土矿很少,由于单个稀土元素的化学性质很相似,常共生在一起,加之当时的分离和分析技术难以把单个稀土元素分离出来,只能分离出稀土氧化物。那时,通常把不溶于水的固体氧化物都叫做“土”,因此镧系元素氧化物就得到了稀土这个名称。其实稀土不是土,而是典型的金属。

稀土元素在自然界并不稀少,已经发现,在岩石矿物、土壤和生物体中都可检测到稀土元素,它们在自然体中的数量分布差别很大。就土壤而言,依据 Vinogradov(1957)可从 10×10^{-6} 克到 10×10^{-9} 克,地壳稀土元素的含量也在这个数量级。从数量概念出发,稀土元素仍然属于微量元素的范畴,因此地球化学家和土壤科学家也常把稀土元素归属于微量元素。

纵观近一个半世纪来,土壤微量元素这一分支学科的发展可分为两个阶段:第一阶段以 19 世纪 60 年代为起始,至 20 世纪 50~60 年代,经历了 100 余年。这 100 多年来,土壤和生物微量元素的研究工作,主要集中在查明微量元素对植物和动物营养的必需性及其生理功能;调查田间条件下,植物和农作物由于缺乏某种微量元素而出现的生理病症;查明微量元素在土壤中的含量分布,以及土壤中植物必需微量元素有效态部分的数量及其对植物生长的相关性;查明自然条件下土壤中微量元素的丰缺,对人和动物健康的影响。1869 至 1870 年,法国科学家 J. Raulin 首次发现在培养液中加入少量的 Zn 可促进 *Aspergillus niger* 的生长。其后不久,他又检测到了 Mn 对 *Slime molds* 生长的正效应。他预言,Zn 和其他微量元素的作用,不仅仅是促进植物生长,它们是植物生长所必需。他还断言,不能认为 N,P,K 和石灰的配合就是一种完全肥料。但是限于当时的纯水技术和化学试剂的纯化技术,在很长一段时间内未能证实 Mn、Zn 和其他微量元素为植物营养所必需,认为微量元素对植物生长只是刺激作用。直至 1919 年 R. A. Steinberg 发表了纯化培养液的方法后,约在 20 世纪 30 年代前后才先后确认了 Mn,B,Zn 和 Cu,为高等植物生命必需的微量元素,而且指出了它们的植物生理功能。1939 年 D. I. Aron 和 P. R. Stout 宣布了钼是高等植物必需的微量元素。1954 年也证实 Cl 是植物生命所必需。至此,不仅确认了 Fe,Mn,Cu,Zn,B,Mo 和 Cl 为高等植物必需的微量营养元素,而且陆续报告了 F,I,Li,Ni,Ru,Se,Si 和 V,虽然尚未证实它们对植物生命是否必需,但已确认它们对植物生长有益(Shkolnik,1984)。

与此同时,微量元素的农业化学也取得了重要进展,不仅在田间观察到了植物必需微量营养元素 B,Cu,Fe,Mn,Mo 和 Zn 的缺乏引起的病症,而且通过补充所缺乏的微量元素到土壤中去,可使植物的缺素病症得到矫正。通过在缺乏某种微量元素的农田土壤上施用微量元素肥料可以增加作物产量或改进农产品品质的事实也被确认,从而使科学地施用微量元素成为一项农作物的增产或改进农产品品质的措施,取得了微量元素研究工作从理论走向实践的重大突破。

人们在探索哪些微量元素是维持植物生命所必需的同时,自然也注意到微量元素在人和动物营养中的作用。19 世纪中叶,虽然也讨论过某些微量元素为动物生命所必需,但更多的研究工作是在 20 世纪初和中期。现已确认,Fe,Mn,Cu,Zn,Se,Mo 和 I 是包括人在内的动物生命必需的微量元素。Co 是反刍动物所必需,但单胃动物不需要 Co,因此,Co 对人不是必需微量元素。也有报道 Cr 是人必需的微量元素(Schwartz and Mertz,

1959);还有许多种微量元素,至今还未能确认它们是否是动物生命所必需,而把 As, B, Cr, Ni, Pb, Si, Sn 和 V 等列为对动物有益元素。对人有益的元素除此以外,还有 Br, Cd, F 和 Li (Van Campen, 1991)。与此同时,微量元素生物地球化学研究工作也取得了重要发现。20 世纪 30 年代前后,揭示了土壤中某些微量元素过量或缺乏与人和动物健康的关系。如土壤中 Se, F 和 I 过量或不足的地区,人和动物常罹患某些地区性疾病,统称为地方病。由于微量元素 Se, F 和 I 过量或不足,引起的地方病在世界和中国的不少地区已经发现。这一时期关于土壤微量元素丰缺与地方病的关系的研究工作首推 A. П. 维诺格拉多夫等人的工作。1949 年和 1960 年他们先后发表了《生物地区化学省》和《论生物地区化学省成因》的著名论著。

由于土壤中某些微量元素的缺乏或不足,而引起的植物生理病症,和土壤中某些微量元素过量或不足,而引起人和动物地方病的发现,极大地推动了土壤中微量元素含量分布的研究。一些欧美国家、澳大利亚和新西兰等国的土壤科学家,对自己的国家或所感兴趣的研究地区土壤中微量元素的含量分布进行了研究,这些研究工作的结果,已总结在许多专著或土壤微量元素分布图集中。微量元素生物地球化学的开拓者 A. P. Vinogradov 编著的“*The Geochemistry of Rare and Dispersed Chemical Elements in Soils*”一书的俄文版于 1957 年出版,记录微量元素在不同土壤和土壤剖面中分布的结果。1959 年该书的英文版问世。我国土壤微量元素研究工作始于 20 世纪 50 年代初,从时间上看并不算太晚,但研究工作是断断续续地进行的。刘铮教授已把他在土壤微量元素含量分布方面研究工作的主要结果总结在《中国土壤微量元素》(1995)一书中。

以上我们叙述的微量元素研究工作的历史性进展是在自然条件下,即没有人为活动强烈影响下的历史阶段进行的工作。可以认为是微量元素工作历史发展的第一阶段。自 20 世纪 50 年代以来,人口陡然上升,工农业生产也急速发展,对各种金属和非金属矿床的开采也加足了马力。由此带来的负面影响是,富含微量重金属元素和有害非重金属微量元素,作为工矿业的废弃物排放到水体和大气并迁移到农田土壤,从而使有害的重金属元素和非重金属元素以及植物和人体必需的微量元素和有益微量元素过量地进入了食物链,对人产生毒害。20 世纪 50 年代,在日本镉矿开采区发生了 Cd 污染引起的骨痛病,和 1953~1960 年在日本水俣市,由于 Hg 污染而引起的死亡率很高的“水俣病”(汞中毒)。此外,在加拿大、挪威和美国等国家也发生过 Hg 污染而引起的 Hg 中毒事件。自 20 世纪五六十年代以来,由于工矿业排出的污水、废气和废渣中含有过量的重金属元素而造成的环境污染,引起了世界各国的注意,推动了土壤微量元素研究工作向更深更广的方向发展,拉开了土壤微量元素研究工作第二个发展阶段的序幕,开拓了人为源微量元素迁移到土壤、水体和水体沉积物后的化学行为及其向食物链转移的研究;为评估人为源微量元素对土壤的污染程度,开展了土壤环保背景值的调查研究;为评定土壤对人为源重金属元素的消纳能力,开展了土壤环境容量的研究工作。

从环境保护角度出发,人们感兴趣的微量元素种类也从植物、动物必需元素和有益元素,扩展到对人类健康有害或有毒元素。其中特别受到重视的是 As, Cd, Cr, Hg 和 Pb。Cu 和 Zn 虽为植物、动物和人类生命必需元素, Ni 虽对植物和动物有某些有益处,但一旦过量摄入也会产生毒害。

到目前为止,已有 30 多个国家完成了本国土壤微量元素背景值的研究工作。美国自

1961年至1988年,分阶段完成了包括50多个化学元素的土壤元素背景值的研究工作。中国土壤元素背景值调查研究工作始于20世纪70年代中期,并于“七五”期间(1986~1990)作为国家重大科技攻关项目,组织全国有关科研院所、高等院校和各省市自治区的研究单位,进行了全国规模的土壤元素背景值的调查研究工作,得到了48个化学元素土壤背景值的统计量,还得出了全国土壤稀土及铈组稀土和钇组稀土的统计量。共计得到了69个项目的基本统计量,其结果已汇总于《中国土壤元素背景值》一书(中国环境监测总站,1990)。

20世纪60年代以来,有关土壤微量元素的基础性土壤化学研究工作也从不同角度开展起来了。土壤化学家已提出了许多研究土壤和水体底泥中重金属元素形态分级的连续提取分级方法,来研究进入土壤和底泥中外源重金属元素,在土壤和底泥不同组分中的分配,试图对它们在环境中的迁移和转化进行判断和预测。土壤化学家对土壤氧化物、层状硅铝酸盐矿物,对不同重金属元素的专性吸附和解吸特性,土壤有机质与重金属元素的反应以及污染重金属元素的交互作用进行了深入研究。所有这些研究的目的一方面是为了更多地揭示重金属在土壤中的化学行为,另一方面是为制订重金属环境污染指标和选择控制重金属污染的对策提供理论依据。土壤化学和环境化学家还从多方面探索,如何修复已被重金属元素污染的土壤,他们利用某些植物对土壤中的某种重金属有特殊富集能力的原理,试图通过生物途径来治理被重金属污染的土壤。

在这里值得一提的是,以现代仪器分析为主要手段的分析化学的进展,如配有数据处理系统的原子吸收光谱,DCP和ICP等离子体光谱,中子活化分析,高分辨ICP-MS联用技术,应用于土壤、沉积物、生物体、水和大气的分析,不仅能够获得更多的环境中化学元素含量的信息,而且大大提高了分析精度和灵敏度,加快了分析速度,这是20世纪30年代开始应用于土壤和植物分析,只能做到半定量的光谱分析仪器无法比拟的。从另外一个角度考虑,由于人们对重金属环境污染的关心,也极大地推动了现代分析化学的发展,两者相辅相成。

专门地检验稀土元素对植物生长影响试验是在20世纪30年代初,由前苏联托木斯克大学的学者进行的。他们报告了La对小麦生长有较明显的刺激作用,而Ce对小麦有抑制作用。其后前苏联学者和东欧国家的一些学者,报告了稀土元素对多种作物有增产效果和施用量过高会对某些作物生长产生抑制的结果,也有人报告了施用稀土可改进品质,如提高甜菜含糖量等。

从全球范围来说,真正对稀土元素进行大规模农业应用方面的工作是由中国进行的。中国的稀土农用始于1972年,1978年组织了全国稀土农用协作网,对稀土进行了多学科的研究,并进行了大面积的田间推广试验,报告了田间施用稀土可使许多农作物产量增加,增加甜菜含糖量,增加某些水果类植物维生素C含量的结果。

从20世纪30年代初至今,国外的不少研究报告虽然都报道了补充稀土元素可使许多作物和果品产量、品质得到改进的结果,也报告了稀土元素对植物体内的碳素同化和氮素同化的影响的某些生理作用,但至今仍未能确认稀土元素是否是植物营养的必需元素。最近,褚海燕(2000)发现,低浓度的La对土壤微生物生物量和某些生理活性有刺激作用,浓度过高对土壤微生物及其生理活性产生抑制作用。

现在中国科学家也考虑到了可溶态外源稀土元素进入土壤、水体、环境后的化学行为

及其对环境的影响和对人体健康的可能影响。中国国家自然科学基金委已组织了重大课题探索这方面的问题,中国科学家之所以对稀土的农业应用及可溶态外源稀土的环境效应比较关注,其中最主要的原因是因为中国是世界上一个稀土资源大国,中国稀土的贮量约占世界总贮量的70%,稀土在工业上的应用价值和范围日趋扩大,而且不可代替。进一步确认稀土在农业上的应用价值和稀土进入环境以后的行为和后果无疑是重要的问题。因此,稀土元素土壤化学和环境化学研究是面临的课题之一。

第一节 微量元素与植物、动物营养和人体健康 及稀土元素与植物生长

一、微量元素与植物营养及稀土元素与植物生长

1. 植物生命的必需微量元素

到目前为止,已经确认 Fe, Mn, Cu, Zn, B, Mo 和 Cl 为维持植物生命必需的微量元素。植物营养必需元素的基本定义可在许多有关专著中找到,本章不赘述。虽然已知必需微量元素在植物营养的生理代谢过程中有重要的作用,然而到目前为止,还不能说对这里列举的生命必需元素的生理功能都已经很清楚了。相反,它们的生理作用还有许多问题有待阐明。在7个必需微量元素中,有5个是过渡金属元素(Fe, Mn, Cu, Zn 和 Mo),它们共同的重要生理作用之一,是在植物体内与蛋白质结合作为酶的辅基,但对于非金属的 B 和 Cl,至今尚未发现生理代谢中必需的或其他生理必需有机物中有它们的存在。以下对7种植物必需微量元素的生理功能作一简要叙述。

Fe: Fe 铁在地壳和土壤中是大量元素,它的数量级常以重量百分数表示。但在植物营养上它是微量元素,植物体内的 Fe 的含量常以 mg/kg 表示。不同植物或同一植物不同年龄其体内 Fe 的含量不同。但根据植物体内 Fe 的含量水平可以判断植物 Fe 营养水平。通常在干物质中 Fe 的含量低于 50 mg/kg 时,将出现缺 Fe 症状,适量范围是在 50~250 mg/kg。自然条件下一般很少出现植物的 Fe 中毒,然而在土壤深度还原条件下,水稻亚铁(Fe^{2+})中毒也偶有发生。

Mössbauer 谱检验得到的证据表明,植物体内的 Fe 以 Fe^{3+} 形态存在,一般情况下, Fe^{2+} 低于检测限,但在某些情况下,植物体内 Fe^{2+} 含量可高达总铁量的 20%。Fe 在植物体生理代谢作用中的功能,首先与叶绿体的形成和功能有关。常见的植物幼叶出现失绿症,就是 Fe 缺乏引起的。目前,对于 Fe 起控制作用的机制已有一些解释,通常的一种解释是植物体内存在两组蛋白,即血红素蛋白和铁硫蛋白。它们在光合作用中担负电子传递功能。植物缺 Fe,叶绿素和其他载光色素(胡萝卜素和叶黄素)降低(V. Römheld and H. Marschner, 1991)。另一种解释是 Fe 影响到类囊体蛋白的合成,这是由于缺 Fe 导致叶绿体中核蛋白(rRNA)或信使蛋白(mRNA)降低(Terry and Abadia, 1986)。类囊体是植物叶绿体中的蛋白质和脂肪膜皮,光合作用在此进行。此外,植物缺 Fe 可引起铁氧还蛋白降低,铁氧还蛋白涉及到 NADDP^+ (三磷酸吡啶核苷酸)、 NO_2 和 SO_4 的还原。

缺 Fe 影响过氧化氢酶和过氧化物酶的活性(Marschner, 1986)。缺 Fe 抑制黄质素氧化酶

的活性,影响嘌呤代谢(Schlee and Trische.,1968)。缺 Fe 会使呼吸作用受阻,影响 ATP 的形成。

Mn: Mn 在植物体内主要以 Mn^{2+} 存在。因为它的氧化态相对比较容易改变,可从 Mn^{2+} 氧化至 Mn^{7+} ,反之亦然。所以 Mn 在植物代谢的许多还原过程中起了重要作用,如光合作用中的电子传递等,可见 Mn 在植物体内最重要的功能仍然与光合作用有关。Mn 缺乏影响到水的光分解和 O_2 的释放,即缺 Mn 可使光合作用中的希尔(Hill)反应受阻(Anderson and Pylotis,1969)。而且 Mn 严重缺乏时可发生叶绿体结构破裂,叶绿素浓度降低。含 Mn 的过氧化物歧化酶(Mn-SOD)对于氧自由基有解毒作用。

虽然还未能证实与 C3 植物合成碳水化合物有关的酶是否需要 Mn,然而,对 C4 植物来说至少有两种酶,即烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NAD)苹果酸酶和磷酸烯醇丙酮酸羧激酶,绝对需要 Mn 来激活,而且在这一激活反应中,Mn 的作用不能由 Mg 来代替。

Mn 为莽草酸代谢途径所必需,缺 Mn 种子中油的含量降低(Burnell,1988)。Mn 是类异戊二烯代谢途径中,贝壳杉烯合成酶的驱动者和植烯合成酶的构成,植物缺 Mn 生长受到阻滞,亦可能是由于与类异戊二烯代谢途径有关的各种产物(类胡萝卜素,叶绿素,赤霉素,固醇和醌)的合成受到抑制有关(Wilkinson and Ohki,1988)。

Cu: 细胞色素 C 含 Cu。Cu 也是一个电子易转移元素($Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu^+$)。在生理还原过程中是比较重要的。它与 Fe 不同,含 Cu 酶可直接与分子氧反应,能优先地催化末端氧化过程。各种 Cu-蛋白在光合作用、呼吸作用和木质化过程中有重要作用。Cu 缺乏最明显的影响是降低质体蓝素的含量,导致光合作用电子迁移数量的相对降低(Ayala and Sandmann,1988)。Cu 缺乏使 Cu-Zn 过氧化物歧化酶活性降低,从而影响到该酶对过氧化物自由基(O_2^-)的解毒作用。即使中等程度的缺 Cu 也可引起雄性不育,降低果实或籽粒产量(Busler,1981)。Cu 缺乏明显地降低了维生素 C 氧化酶的活性(Delhaize *et al.*,1986)。

Mo: Mo 在植物体内是以阴离子存在,它的最高氧化态是 Mo^{6+} ,当然也有 Mo^{4+} 和 Mo^{5+} 。Mo 在植物体内的功能与电子传递反应有关。在高等植物中,目前已知的含 Mo 酶只有 NO_3^- 还原酶和 SO_3^- 氧化酶。在固氮植物中有固氮酶(Fe-Mo 蛋白)和黄嘌呤脱氢酶。当 NO_3^- 还原时,电子直接从 Mo 转移到 NO_3^- ,Mo 的丰缺与 NO_3^- 还原酶的活性紧密相关。

缺 Mo 的植物组织中,酰胺等可溶性氮的浓度和核糖核酸酶的活性增加,但蛋白质浓度和丙氨酸转氨基酶的活性降低,表明 Mo 涉及到蛋白质的合成。Mo 缺乏明显影响叶绿素的浓度和叶绿体的结构,因而也影响碳水化合物的合成(Hewitt and Notton,1980)。Mo 在生物固氮中的生理作用是众所周知的,生物固氮是通过含 Mo 的酶来催化的,固氮酶是由 Fe-Mo 蛋白和 Fe 蛋白构成的。

综上所述,Mo 在植物生理中的主要功能与蛋白质的合成, NO_3^- 还原和生物固氮的代谢有关。植物缺 Mo 将直接影响到植物的氮代谢。

Zn: Zn 虽属过渡元素,但它不同于 Fe, Mn, Cu 和 Mo,不是一个变价元素,植物体内的 Zn 只是以 Zn^{2+} 存在。Zn 的主要功能是作为一个二价阳离子,通过相应的基质与酶耦合,与包括多肽在内的不同有机物形成四面体螯合物。在高等植物中,已知的含 Zn 酶虽然只有乙醇脱氢酶, Cu-Zn-过氧化物歧化酶(Cu-Zn-SOD),碳酸酐酶(CA)和核糖核酸聚合酶,但有许多酶是通过 Zn 来激活的。Zn 缺乏使含 Zn 碳酸酐酶的活性受到抑制,影响 Hill 反应(Sharma *et al.*,1982)。含 Zn 的乙醇脱氢酶(ADH)对于厌氧条件下生长的水稻根的呼吸有重要作用。ADH 在水稻根尖部位催化乙醛还原成乙醇的反应中起重要作用,

缺 Zn 使 ADH 酶的活性明显降低,使水稻根代谢受到伤害(Moore and Patrick,1989)。缺 Zn 降低了核糖核酸聚合酶的活性(Soloiman and Wu,1985),影响到核糖体结构的完整(Oyata and Umeboyashi,1988),缺 Zn 可促进 RNA 的降解(Cakmak *et al.*,1989),从而影响到蛋白质的合成。

含 Zn SOD 同工酶在过氧化物解毒中具有重要作用。这种酶保护脂质和蛋白质膜的抗氧化(Cakmak *et al.*,1989),防止植物生长素如吲哚乙酸的降解。缺 Zn 阻滞过量的磷从枝叶重新向根部运转,导致枝叶 P 过量中毒(Marschner and Cakmak,1986)。

Zn 的植物生理功能是多方面的,但主要功能是对碳水化合物和蛋白质的合成起作用。

B: B 是非金属,不同于 Fe, Mn, Cu, Mo 和 Zn,它不是哪种酶的构成,也不直接影响酶的活性。B 具有细胞外营养的特征, B 酸与有机化合物形成很稳定的顺式-二醇构型的络合物,这类络合物包括多种糖和它们的衍生物,如糖醛酸和某些正联苯酚。这些络合物富集在细胞壁中,因此, B 强烈地络合在细胞壁中。B 最主要的功能是在细胞壁的形成和木质部的分化中起重要作用。缺 B 促进醌的形成,抑制木质素的合成。

缺 B 影响植物生长,这可能与核酸浓度降低有关(Krueger *et al.*,1987)。B 缺乏不仅影响细胞壁的形成和稳定化,而且影响原生质膜的性质。已观察到缺 B 使原生质膜的 ATP 酶活性降低,根部摄取离子的速率降低(Pollard *et al.*,1977)。B 对花粉的形成和花粉管的生长特别重要,缺 B 使花粉粒形成和花粉生长严重受阻,因而缺 B 将导致作物籽粒产量降低。

Cl: Cl 在水溶液中以 Cl^- 存在,易被植物摄取。Cl 在植物体中的浓度范围为 1~20 g/kg 干物质,事实上它属于大量元素范畴。然而,对大多数植物而言,Cl 的适宜需要量要比这一含量低得多,一般为 150~300 mg/kg。

Cl 在各种生理代谢过程中主要以可移动的阴离子起作用,如细胞渗透压的调节,这关系到细胞伸长和气孔的张开,以及植物代谢过程中的电荷补偿。Cl 通过与肽类,如组氨酸的特定正电荷区域的结合,可对水裂解酶反应产生影响。光合作用中水的裂解需要 Cl。Cl 作为含 Mn 的水裂解酶的辅助因子,在光合作用过程中对 H_2O 的裂解起作用(Itoh and Uwano,1986)。在收获前几天,对蔬菜施用含 Cl 肥料可降低 NO_3^- 的含量,因为 Cl^- 有取代蔬菜组织中 NO_3^- 的能力,从而减少蔬菜对 NO_3^- 的摄入。

2. 对植物有益的微量元素

至今已确定植物必需的微量营养元素为以上提到的 Fe, Mn, Cu, Mo, Zn, B 和 Cl 7 种元素。最近,在微量元素研究领域引入了“有益元素”这一名词。所谓“有益元素”,是指对植物生长有刺激作用或对某些植物有某种生理功能,但至今尚未明确其为生命所必需。属于对植物有益的微量元素有 Co, Ni, V, Ru, Sr, Se, Li, I, Ti 和 Ag 以及稀土元素。

Co: 早在 20 世纪 60 年代初期,Co 就被确定为豆科植物固氮(Ahmed and Evans, 1960;Reisehauer,1960)和非豆科固氮植物(Hewitt and Bond,1966)所必需。Co 除了为生物固氮所必需外,也有报告提到 Co 对小麦、三叶草、窄叶羽扁豆等作物生长或增加籽粒产量有益处。也有报告表明,Co 对提高豆科和其他植物蛋白质含量有作用(Danilova and Demkina,1967)。Co 参与呼吸和能量代谢(Yagodin,1970),在 Yagodin(1970)的综述论文中,也提到了 Co 对叶绿素的合成有作用。虽然对 Co 的生理功能以及它在生物固氮中的

必不可少的作用已有不少报告,但至今还未确认 Co 是植物营养所必需。

Ni: 已有许多报告指出了 Ni 对一些高等植物如马铃薯、葡萄、大豆生长有益,虽然也有报告表明, Ni 为某些细菌(Bartha and Ordal, 1965)和藻类(Bertrand and Wolf, 1967)所必需,但直至 60 年代,仍未得到 Ni 为高等植物所必需的证据。1975 年 Dixon 等发现从刀豆中分离的尿素酶是一种 Ni 金属酶。以后发现,当用尿素酶作为大豆组织培养试验的惟一氮源时,需要 Ni 存在才能利用这种氮源(Polacco, 1976)。Brown 等(1987b)描述了小麦、燕麦和大麦 Ni 缺乏的症状,这些症状包括叶脉间失绿,与 Fe, Mn, Zn 和 Cu 缺乏引起的失绿症状相似。还观察到燕麦体 Ni 浓度低于 $17 \mu\text{g}/\text{kg}$ 时,叶子很难展开,植株变得未老先衰。看来 Ni 在植物生理中有重要作用。Ni 是否为植物必需微量营养元素有待进一步探索。

V: 在许多早期的工作中,认为 V 对固氮菌有刺激作用,也有报告说 V 与 Mo 相似,甚至在一些固氮微生物中,可代替 Mo 支持固氮酶的活性,催化生物固氮(McKenna, 1970),但 V 催化效率比 Mo 低得多(Benemann *et al.*, 1972)。早期的报告也提到 V 能促进分离出的叶绿体中 Hill 反应的速率。

虽然已在一些砂培和水培试验中,得到了豌豆、石刁柏、玉米和亚麻的生长需要 V 的结果,然而,未能观察到高等植物缺 V 的症状。V 在高等植物生命中的作用有待进一步确认。

Se: 关于 Se 与植物生长的关系,早已发现了一个很有趣的事实,即某些生长在富 Se 土壤的豆科、十字花科和菊科植物能富集 Se。Se 在植物体的含量范围十分悬殊,干植物为 $0.1 \sim 14\,900 \text{ mg}/\text{kg}$ 。某些有特强富 Se 能力的植物称为“硒指示植物”,因为它们只有在特殊的富 Se 土壤上才能生长,如某些紫云英和 *Aplopappas pectinatus* 属的植物在缺 Se 土壤上根本不能生长,Se 对于这些植物可能具有某些生命功能,可惜至今尚未被揭示。当然也不是所有的紫云英属植物都能富 Se。

很早就有人指出,种子中积累的 Se 可以代换蛋白质中的 S,也得到了小麦含硫氨基酸中硫可被 Se 代换的证据(Rosenfeld and Beath, 1964)。有人认为,Se 可取代植物组织化合物中的 S 是一个较为普遍的现象。通过大肠杆菌进行的试验表明,虽然 Se- β -半乳糖苷酶中 50%~70% 的 S 被 Se 取代,而且酶的构型的稳定性发生了改变,但并未改变这种酶的活性。也有一些早期的报告提到,Se 与 S 之间存在拮抗作用(Hurd-Karrer, 1938)。然而至今尚未得到 Se 是高等植物生命必需元素的证据。

I: 某些藻类植物能富集 I,如掌状海带 I 的含量高出海水 I 含量的 30 000 倍。然而 I 对海藻类植物代谢的作用并不清楚。

I 虽然不是高等植物必需元素,然而在缺 I 土壤上加入微量 I 或在播种前将 I 喷洒在种子上,可明显刺激多种农作物生长(Shkolnik, 1991)。在沼泽泥炭土壤上补充 I 也可明显增加大麦的籽粒产量。有报告表明, I 与 Cl 之间存在拮抗作用, Cl 降低植物对 I 的摄取(Katalymov, 1965)。I 对高等植物生理代谢过程的影响,至今只有很零星的报道。

Ti: 早就发现 Ti 影响到固氮速率,有 Ti 存在可加速分子氮还原(Baum, 1939)。生长在培养液中的番茄,加入 Ti 可使番茄叶子中叶绿素的含量增加。在田间也观察到补充 Ti 可增加番茄产量,加快番茄的成熟并增加糖分和叶绿素。用 Ti 营养液喷洒苹果树和葡萄树,可明显增加它们的 Zn, Mn, Cu, Ni, Co 和 Cr 的含量,对玉米供给 Ti 营养液可增产