

云南凤庆典型茶园土壤中稀土元素的含量及形态分布

肖 涵, 鲁翼岚, 缪德仁*

(昆明学院 化学化工学院, 云南 昆明 650214)

摘要: 稀土元素是茶叶中检出率较高的元素之一。因此, 对凤庆县大寺乡茶园土壤中的 16 种稀土元素(氧化物)含量和形态分布进行了分析, 结果表明, 土壤中 16 种稀土元素氧化物含量的顺序为: $w(\text{CeO}_2) > w(\text{La}_2\text{O}_3) > w(\text{Y}_2\text{O}_3) > w(\text{Nd}_2\text{O}_3) > w(\text{Sc}_2\text{O}_3) > w(\text{Pr}_6\text{O}_{11}) > w(\text{Sm}_2\text{O}_3) > w(\text{Dy}_2\text{O}_3) > w(\text{Gd}_2\text{O}_3) > w(\text{Er}_2\text{O}_3) > w(\text{Yb}_2\text{O}_3) > w(\text{Eu}_2\text{O}_3) > w(\text{Ho}_2\text{O}_3) > w(\text{Tb}_4\text{O}_7) > w(\text{Lu}_2\text{O}_3) > w(\text{Tm}_2\text{O}_3)$, 符合“奥多-哈根斯法则”。轻稀土和重稀土氧化物含量的比值为 3.217, HREE 发生了明显的分馏, LREE 则有富集的倾向。比较而言, 除残渣态外, 非晶型铁锰氧化物结合态和晶型铁锰氧化物结合态是 LREE 的主要赋存形态, 而非晶型铁锰氧化物结合态、晶型铁锰氧化物结合态和有机结合态均是 HREE 的主要赋存形态。

关键词: 凤庆县; 茶园土壤; 稀土元素; 形态分布

中图分类号: S154.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674 - 5639 (2019) 03 - 0048 - 04

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2019.03.010

Concentrations and Speciation Distributions of Rare Earth Elements in Typical Tea Garden Soil in Fengqing County of Yunnan

XIAO Han, LU Yilan, MIAO Deren*

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Kunming University, Kunming, Yunnan, China 650214)

Abstract: Rare earth elements (REEs) are one of the elements which are among the most frequently detected metals in tea leaves. In this paper, the concentrations and speciation distributions of REEs (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y and Sc) in a typical tea garden soil, collected from Dasi Township in Fengqing country, were analyzed. The results indicated the descending order of concentrations of the rare earth elements oxides is as follows: $w(\text{CeO}_2) > w(\text{La}_2\text{O}_3) > w(\text{Y}_2\text{O}_3) > w(\text{Nd}_2\text{O}_3) > w(\text{Sc}_2\text{O}_3) > w(\text{Pr}_6\text{O}_{11}) > w(\text{Sm}_2\text{O}_3) > w(\text{Dy}_2\text{O}_3) > w(\text{Gd}_2\text{O}_3) > w(\text{Er}_2\text{O}_3) > w(\text{Yb}_2\text{O}_3) > w(\text{Eu}_2\text{O}_3) > w(\text{Ho}_2\text{O}_3) > w(\text{Tb}_4\text{O}_7) > w(\text{Lu}_2\text{O}_3) > w(\text{Tm}_2\text{O}_3)$, which conforms to the Oddo-Hagens Rule. The ratio of oxide content of light rare earth elements (LREE) to heavy rare earth elements (HREE) is 3.217 indicating the obvious HREE fractionates, while the LREE tends to be enriched. In contrast, besides the residual fraction, the Fe/Mn-oxyhydroxides bounded fractions (Non-crystalline Fe/Mn and crystalline Fe/Mn bounded fractions) are the main fractions of LREE, while both the Fe/Mn-oxyhydroxides bounded fractions and organic bounded fraction are the main fractions of HREE.

Key words: Fengqing county; tea garden soil; rare earth elements; speciation distributions

茶叶是颇受人们喜爱的一种饮品, 且我国是世界第一产茶大国^[1]。近年来, 随着需求的增加, 茶产业规模不断扩大, 茶叶的质量安全问题已引起全球的高度关注, 其中尤以金属元素为甚^[2]。稀土元素(REE)是茶叶中检出率较高的金属元素之一, 也是大多数国家茶叶质量安全标准中具有限定阈值的元素^[3]。茶叶中 REE 的来源主要有土壤、外源性添加

(稀土肥料的施用)和大气沉降等途径^[4]。对于空气质量较好、稀土肥料施用极少的茶园而言, 土壤则是茶叶中 REE 的主要来源^[5]。在土壤中, 稀土元素以各种形态(可交换态、酸可提取态、有机结合态、非晶型铁锰铝氧化物结合态、晶型铁锰氧化物结合态和残渣态)赋存于土壤颗粒之中^[6]。此外, 影响植物从土壤中摄取元素的因素较多(如环境条件、根际过

收稿日期: 2019 - 05 - 06

基金项目: 云南省高校食品安全检测技术重点实验室建设项目。

作者简介: 肖涵(1981—), 女, 云南大理人, 副教授, 博士, 主要从事环境分析和食品分析研究。

* 通讯作者: 缪德仁(1969—), 男, 云南丽江人, 教授, 博士, 主要从事分析化学研究, E-mail: mdr31882@126.com.

程、植物生理因素等),但在这些因素中,土壤中元素的潜在植物可利用性是影响植物吸收的关键^[7].元素在“土壤-茶树”系统中的迁移转化机制非常复杂,其不仅与茶树树龄、植物器官、地理位置、土壤环境和元素的性质等因素有关以外,还与元素在土壤中的赋存形态有关^[6-7].元素在土壤中的总量是影响植物吸收的重要因素之一,然而,并非元素所有的形态均能被植物吸收,元素不同的形态在土壤中的活性差别较大.因此,要研究元素在“土壤-茶树”系统中的迁移就离不开土壤中元素的形态分布分析.

云南省凤庆县地处临沧市的西北部,跨东经99°31′~100°13′、北纬24°13′~25°03′之间,位于Pb-Zn-Ag-Cu-S-Hg矿化带,土壤中稀土元素背景值较高^[8].大寺乡位于凤庆县城西北部,茶叶种植面积较广(约2 667 hm²),是“凤庆滇红”和“滇绿茶”原料的主产区之一.本文以大寺乡茶园土壤为研究对象,采用化学形态连续提取法对土壤中的稀土元素进行连续提取,查明该乡茶园土壤中稀土元素的形态分布特征,以期为茶园的科学管理提供理论支持.

1 材料与方法

1.1 土壤样品的采集

供试土壤采自云南省临沧市凤庆县大寺乡茶园(99°51′35.1″E,24°42′8.5″N),在茶园的东、南、

西、北和中5个区域分别采集土壤样品(除去表层土壤,采集深度为10~20 cm)混匀后去除动植物残体,石子及硬物,自然风干并研磨至过60目筛,备用.

1.2 稀土元素的测定

土壤中各稀土元素的含量均采用微波消解-ICP-MS测定.微波消解:准确称取0.5 g处理好的土壤样品于消解罐中,加入2 mL HF,5 mL HNO₃,2 mL HClO₄按照标准的消解程序密封消解.消解液和形态连续提取液采用ICP-MS测定,测定条件与郝伟等^[9]所报道的方法一致.若非特别说明,本研究所用试剂均为优级纯或以上级别,水为超纯水.

1.3 土壤中稀土元素形态分级及提取方法

本研究采用Kurtz等^[10]所报道的形态分析方法,将土壤中稀土元素的形态划分为可交换态(F1)、酸可提取态(F2)、有机结合态(F3)、非晶型铁锰氧化物结合态(F4)、晶型铁锰氧化物结合态(F5)和残渣态(F6)等6种形态.提取步骤为:准确称取1 g制备好的土壤样品于50 mL离心管中,分别依次加入50 mL NH₄OAc溶液、NH₄OAc+H₂O₂混合溶液、(NH₄)₂C₂O₄溶液、(NH₄)₂C₂O₄+VC混合溶液进行连续提取,进而分别获得F1至F5的含量,F6的含量采用差减法获得,即总量减去F1至F5之和.提取步骤总结于表1之中.

表1 土壤中稀土元素化学形态连续提取操作步骤及条件

步骤	形态	提取试剂	操作条件	
			时间/h	温度/℃
1	F1	50 mL 1 mol/L NH ₄ OAc pH=7.0	24.0	25
2	F2	50 mL 1 mol/L NH ₄ OAc pH=5.0	5.0	25
3	F3	30 mL 1 mol/L NH ₄ OAc pH=5.0 + 20 mL H ₂ O ₂	5.0	85
4	F4	50 mL 0.2 mol/L (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ pH=3.2	12.0	25
5	F5	25 mL 0.2 mol/L (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ pH=3.2 + 25 mL 0.1 mol/L 抗坏血酸	0.5	85
6	F6	差减法		

注: F1-可交换态; F2-酸可溶态; F3-有机结合态; F4-非晶型铁锰氧化物结合态; F5-晶型铁锰氧化物结合态; F6-残渣态.

每一步提取操作完成后,离心(4 000 r/min,20 min)并过滤(0.45 μm膜),滤液经酸化(HNO₃)后采用ICP-MS测定各稀土元素的含量.

2 结果与讨论

2.1 稀土氧化物含量分布特征

供试土壤中轻稀土元素(LREE)氧化物含量的分析结果列于表2之中.

分析结果表明,大寺乡茶园土壤中LREE氧化物含量从大到小的顺序为: $w(\text{CeO}_2) > w(\text{La}_2\text{O}_3) > w(\text{Nd}_2\text{O}_3) > w(\text{Pr}_6\text{O}_{11}) > w(\text{Sm}_2\text{O}_3) > w(\text{Gd}_2\text{O}_3) > w(\text{Eu}_2\text{O}_3)$,LREE氧化物的总量($\sum \text{LREE}$)为183.42 mg/kg. LREE主要以Ce,La和Nd为主,CeO₂,La₂O₃和Nd₂O₃的含量占 $\sum \text{LREE}$ 的89.05%.茶园土壤中重稀土元素(HREE)氧化物含量的分析结果列于表3之中.

表 2 茶园土壤中 LREE 氧化物含量的分析结果

元素 (氧化物)	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
含量/(mg·kg ⁻¹)	31.000	106.000	8.680	26.600	5.940	0.924	4.550

表 3 茶园土壤中 HREE 氧化物含量的分析结果

元素 (氧化物)	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃
含量/(mg·kg ⁻¹)	0.894	4.720	0.922	2.810	0.388	2.520	0.394	27.800	16.500

分析结果表明,大寺乡茶园土壤中 HREE 氧化物含量从大到小的顺序为: $w(Y_2O_3) > w(Sc_2O_3) > w(Dy_2O_3) > w(Er_2O_3) > w(Yb_2O_3) > w(Ho_2O_3) > w(Tb_4O_7) > w(Lu_2O_3) > w(Tm_2O_3)$, HREE 氧化物的总量($\Sigma HREE$)为 57.02 mg/kg. HREE 以 Y 和 Sc 为主, Y_2O_3 和 Sc_2O_3 的含量占 $\Sigma HREE$ 的 77.82%.

总体而言,大寺乡茶园土壤中 16 种稀土元素氧化物含量的顺序为: $w(CeO_2) > w(La_2O_3) > w(Y_2O_3) > w(Nd_2O_3) > w(Sc_2O_3) > w(Pr_6O_{11}) > w(Sm_2O_3) > w(Dy_2O_3) > w(Gd_2O_3) > w(Er_2O_3) > w(Yb_2O_3) > w(Eu_2O_3) > w(Ho_2O_3) > w(Tb_4O_7) > w(Lu_2O_3) > w(Tm_2O_3)$, 基本符合“奥多-哈根斯法则”^[11]. 稀土氧化物总量(ΣREE)为 240.44 mg/kg, 高于我国土壤背景值的平均值(163.86 mg/kg)和世界土壤背景值的平均值(153.80 mg/kg)^[12]. 轻重稀土氧化物含量的比值($\Sigma LREE/\Sigma HREE$)为 3.217, 表明大寺乡茶园土壤中的重稀土发生了明显的分馏,轻稀土元素则有富集的倾向.

2.2 土壤中稀土元素的形态分布特征

将土壤中稀土元素的赋存形态划分为: 为可交换态 (F1)、酸可提取态 (F2)、有机结合态 (F3)、非晶型铁锰铝氧化物结合态 (F4)、晶型铁锰铝氧化物结合态 (F5) 和残渣态 (F6) 等 6 种形态, 采用化学形态连续提取法进行连续提取, LREE 元素的形态分布比例如图 1 所示, HREE 元素的形态分布比例如图 2 所示.

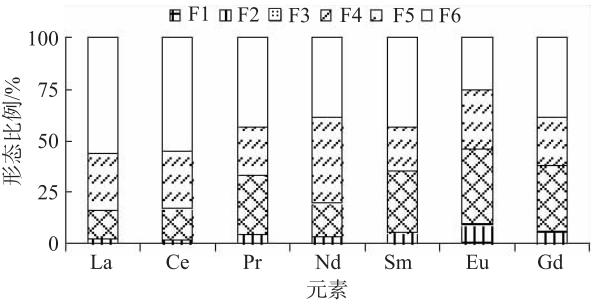


图1 土壤中LREE的各形态分布比例

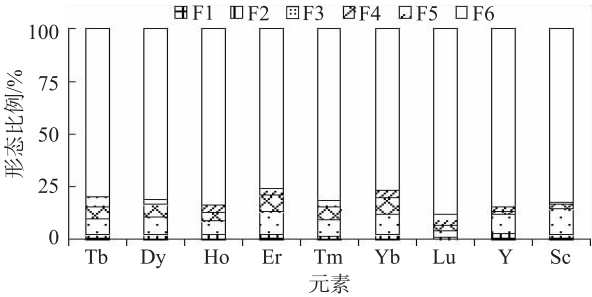


图2 土壤中HREE的各形态分布比例

形态连续提取结果表明,对 LREE 而言,土壤中 La, Ce, Pr, Sm 和 Gd 主要以残渣态为主, 分别占总量的 56.3%, 54.84%, 43.5%, 43.3% 和 38.6%, 而 Nd 则主要以晶型铁锰氧化物结合态为主, 占总量的 41.9%, Eu 则以非晶型铁锰氧化物结合态为主, 占总量的 36.7%, 而有机结合态的 LREE 含量均较低($<0.5\%$). 土壤中各 HREE 的形态均以残渣态为主, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y 和 Sc 的残渣态含量分别达 79.8%, 81.2%, 83.7%, 75.7%, 81.6%, 76.9%, 87.9%, 84.6% 和 82.1%. 比较而言, 除残渣态外, 非晶型铁锰氧化物结合态和晶型铁锰氧化物结合态是 LREE 的主要赋存形态, 而非晶型铁锰氧化物结合态、晶型铁锰氧化物结合态和有机结合态均是 HREE 的主要赋存形态. 由此可见, 有机质和无机矿物(铁锰氧化物矿物、粘土矿物等)是影响 HREE 在土壤中的迁移性和植物有效性的主要因素, 而无机矿物则是影响 LREE 在土壤中的迁移性和植物有效性的主要因素(有机质对 LREE 的迁移性和植物有效性影响较小).

邱其俊等^[11]对福建典型茶园土壤中稀土元素的形态分布进行了研究, 结果表明, Ce, Sm, Eu 和 Gd 以可还原态为主(即铁锰氧化物结合态), 而其余的稀土元素则主要以残渣态为主. 卞凯等^[13]对安溪茶园土壤中稀土元素的地球化学特征进行了研究, 结果表明, 所有的稀土元素均以残渣态为

主. 而在本研究中, LREE 和 HREE 的形态分布有明显的差别, 这充分表明, 茶园土壤中稀土元素的形态分布与地理位置和土壤理化性质有关.

3 结论

通过以上研究, 可以得到如下结论:

1) 云南省凤庆县大寺乡茶园土壤中稀土氧化物总量达 240.44 mg/kg, 高于我国土壤背景值的平均值和世界土壤背景值的平均值. 轻重稀土氧化物含量的比值 ($\Sigma \text{LREE}/\Sigma \text{HREE}$) 为 3.217, 重稀土分馏明显, 轻稀土则有富集倾向.

2) 云南省凤庆县大寺乡茶园土壤中 LREE 的形态以残渣态、非晶型铁锰氧化物结合态和晶型铁锰氧化物结合态为主, 有机结合态较低; 而 HREE 的形态则以残渣态、有机结合态和铁锰氧化物结合态(晶型和非晶型)为主.

[参考文献]

- [1] 郝伟, 李烨, 陈雪, 等. 茶叶中稀土元素检测方法研究进展 [J]. 昆明学院学报, 2015, 37 (3): 38–41.
- [2] 肖涵, 申亮, 李烨. 云南省红河州茶叶中重金属含量及相关性分析 [J]. 昆明学院学报, 2015, 37 (3): 30–33.
- [3] 中华人民共和国卫生部. 食品中污染物限量: GB 2762—2012 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [4] YANG W, LI B G. Effect of atmospheric deposition on heavy metal accumulation in tea leaves [J]. Science & Technology Review, 2011, 29 (21): 55–59.
- [5] JUAN B, POSCHENRIEDER C. Fast root growth responses, root exudates, and internal detoxification as clues to the mechanisms of aluminium toxicity and resistance: a review [J]. Environmental & Experimental Botany, 2002, 48 (1): 75–92.
- [6] WICHE O, ZERTANI V, HENTSCHEL W, et al. Germanium and rare earth elements in topsoil and soil-grown plants on different land use types in the mining area of Freiberg (Germany) [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 175: 120–129.
- [7] SHEORAN V, SHEORAN A S, POONIA P. Factors affecting phytoextraction: a review [J]. Pedosphere, 2016, 26 (2): 148–166.
- [8] 杨婉秋, 王亚琴, 肖涵. 云南省凤庆县茶叶中矿质元素含量分析 [J]. 昆明学院学报, 2015, 37 (6): 39–43.
- [9] 郝伟, 何咏, 陈雪, 等. 全自动消解-ICP-MS法检测不同茶叶中的稀土含量 [J]. 昆明学院学报, 2016, 38 (3): 39–42.
- [10] KURTZ A C, DERRY L A, CHADWICK O A. Germanium-silicon fractionation in the weathering environment [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2002, 66: 1525–1537.
- [11] 邱其俊. 福建典型茶园土壤-茶叶中金属元素分布特征及同位素示踪研究 [D]. 泉州: 华侨大学, 2018.
- [12] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 289–329.
- [13] 卞凯, 于瑞莲, 胡恭任, 等. 安溪铁观音茶园垂直剖面土壤中稀土元素的地球化学特征 [J]. 地球与环境, 2017, 45 (2): 145–150.

