

土壤中稀土元素地球化学研究进展

朱维晃^{1,2}, 杨元根¹, 毕 华³, 刘 强³

11 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

21 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 31 海南师范大学 资源环境学院, 海南 海口 571158

摘 要: 综述了土壤中稀土元素含量、稀土赋存形态、稀土生物有效性、稀土在土壤环境中的分布规律、迁移方式及其影响因子。讨论了稀土微肥应用中应注意的问题以及由此带来的环境效应, 并探讨了建立具有普遍适用性的稀土生物有效性方法学的途径等。

关 键 词: 土壤; 稀土元素; 生物有效性; 赋存形态

中图分类号: S1531.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 10072802(2003)03025206

近年来, 土壤中稀土元素及其农用研究十分活跃, 业已成为微量元素地球化学研究的热点。我国是稀土资源大国, 储量占全球近 80%, 在这方面积累了相当丰富的第一手资料。自上世纪 90 年代以来, 稀土微肥应用得到了蓬勃的发展, 但由此造成的对土壤环境的影响也越来越受到人们的关注, 为了系统而全面地解决这个问题, 就要了解和掌握土壤中稀土元素的地球化学行为。

1 土壤中稀土元素含量及制约因素

土壤中稀土元素的含量严格遵循奥多2哈金斯法则。我国土壤中稀土元素的总体分布具有南高北低、东高西低、西北干旱区最低的特征, 土壤中稀土元素的配分曲线(经球粒陨石标准化)表明^[1], 各地区土壤中稀土元素的配分模式基本一致, 均呈向右倾斜的轻稀土富集型, 2Eu 显示负异常, 而且轻、重稀土元素的比值高于世界土壤^[2]。各类土壤中稀土总量从高到低为: 红壤> 黑钙土> 黄棕壤> 黑土> 灰化土> 纡土> 棕壤> 砖红壤^[3]。

依据中国土壤分类方案^[4], 我国拥有 47 种土壤类型, 对其中 29 个土类的 334 个土壤样品的分析结果表明, 稀土元素的总含量平均为 195 mg/kg, 而 40 个土类的 853 个标本的分析结果则是 187 mg/kg, 两者虽有一定出入, 却十分接近, 平均值为 190 mg/kg。

1.1 成土母质

从土壤发生学原理看^[5], 土壤是在岩石风化后的母质上发育起来的历史自然体; 母质是土壤固相

物质的基础, 也是土壤化学组成的重要来源。虽然成土母质中的化学元素在风化成土过程中进行了重新分化, 但成土母质仍然决定着土壤中化学元素的最初含量。因此, 成土母质不同, 土壤中稀土元素含量也不同。土壤中的稀土元素含量也与组成土壤的矿物有关, 含稀土的副矿物越多, 土壤中稀土元素含量相对越高。例如石英含量高的土壤, 其所含稀土含量相应较低, 石英起稀释剂的作用^[2]。

杨元根等^[6]对南方不同基岩上发育的土壤中稀土元素的研究发现, 由变质岩、石灰岩、花岗岩和紫色砂岩发育的土壤中的稀土含量最高, 大于 200 mg/kg, 通常还具有较高的变异程度; 其次是红砂岩和砂页岩等发育的土壤, 其稀土总量为 180~ 200 mg/kg, 且变异程度较小; 玄武岩和第四纪红色粘土上发育的土壤平均稀土含量为 140~ 160 mg/kg。

对由 17 种母质发育的共 863 个土壤样品的统计分析^[7], 得出不同母质发育的土壤中稀土总量次序是: 变质岩> 石灰岩> 沉积岩> 红砂岩。当然土壤中稀土元素的丰度既受成土母质的影响, 也因自然条件及元素自身理化性质的差异而变得复杂化。

1.2 成土过程及气候

土壤中稀土元素的含量不仅因成土母质而异, 而且与成土过程、气候有关。气候是土壤形成的重要因素, 它影响着土壤的水热状况, 而水热状况决定了母岩风化程度及植物与微生物的繁殖, 植物和微生物的繁殖是推动土壤形成和发展的重要因素。

在温暖而又潮湿的气候条件下发育的土壤, 其所含稀土有淋失现象, 这与干旱地区的成土过程明显不同。海南岛热带土壤的表土层与美国马萨诸塞州土壤充分说明由于表土层受淋溶而相对贫稀土元素, 在下部淀积层却更富含稀土元素^[2,8]。在巴西湿润、半湿润气候条件下也观察到 REE 在土壤剖面的下部聚集^[9]。

地处温带和寒温带的干燥土壤, 如新疆吐鲁番盆地七种土壤, 虽然稀土元素含量有差异, 但其分布模式非常相似, 曲线较平滑, Ce 和 Eu 无明显异常, 从 La y Lu 曲线缓慢向右下方倾斜, 表明富含轻稀土元素^[2]。土壤中稀土元素分布模式的相似, 可能表明其母质的相同性。

土壤中稀土元素含量具有生物气候带分布特征。如华北平原土壤的稀土元素含量为 149~223 mgPkg^[10]; 西北黄土及其发育的土壤为 150~210 mgPkg, 平均为 176mgPkg^[11], 对中国南方土壤剖面中 152 个样品的统计分析^[6] 结果平均值 178 mgPkg, 中位值为 164 mgPkg, 最小低于 44 mgPg, 最大可高达 736 mg/kg。

但有的学者^[3]持不同意见。由于在不同成土过程中, 稀土元素在表层中的富集和淋溶迁移程度不同, 可能使我国主要土壤中的稀土元素含量呈现地带性差异的现象并不显著。南方砖红壤、红壤成土过程深, 稀土元素相对富集作用强, 但土壤的 pH 值低, 土壤稀土吸附容量小, 使其中稀土元素的淋溶迁移能力增加。虽然北方中性、石灰性土壤的成土过程浅, 土壤中稀土元素相对富集作用弱, 但在土壤中的迁移能力低, 尤其是铈在此条件下, 容易被氧化和水解, 生成溶解度很低的 Ce(OH)₄ 沉淀, 导致铈在黑土、黑钙土表层中的富集。

此外, 土壤中的稀土元素含量还与腐殖质和粘粒组分含量有关^[12], 发育在同一剖面的粘土和砂土相比, 粘土中的稀土元素含量一般高于砂土, 土壤中稀土元素含量与粘粒组分含量具有正相关关系。腐殖质含量高的土壤中的稀土元素含量也高, 如暗灰色森林土、淋溶黑钙土、灰化土等; 土壤腐殖质的存在, 可能有利于稀土元素的固定^[13]。

2 土壤中稀土元素的赋存形态

土壤中微量元素赋存形态的研究已积累了相当丰富的资料。形态区分的成功与否完全取决于所选试剂及试验方法对特定形态溶解的专一性和彻底

性。迄今, 对土壤中的重金属的连续提取法还没有一个统一的标准, 其中广为其学者所采纳的是 Tessier^[14] 提出的方法。为了建立一个比较通用的连续提取法, 也为了改善实验中重金属的测定和提取效果, 欧共体标准测量及检测委员会 (SMT) 在 Tessier^[15,16] 方法的基础上提出三步连续提取法, 已被广泛应用。

根据土壤中稀土元素的生物地球化学活性特点, 并参考上述文献中提及的分级和提取方法, 可将土壤中的稀土元素大致分为如下几种赋存形态。

(1) 水溶态、可交换态与碳酸盐结合态: 水溶态是可以被植物根系直接吸收利用和最易迁移的活性形态, 土壤中稀土元素的水溶态含量极低。可交换态的稀土元素主要是通过扩散作用和外层络合作用非专性地吸附在土壤的表面^[17], 可以通过离子交换使其解吸被植物利用。土壤中可交换态所占比例大都很低, 仅高于水溶态; 红壤中可交换态稀土所占比率最高, 砖红壤次之, 其它土类都很低。碳酸盐结合态的稀土元素以沉淀或共沉淀的形式赋存于碳酸盐中, 对于非石灰性土壤 (pH < 7) 是否存在碳酸盐结合态稀土是一个争议性很大的问题。一些研究者对非石灰性土壤进行碳酸盐结合态稀土萃取分析时, 也能萃取出相当数量的稀土。可能是水溶及可交换态萃取不完全的缘故。除褐土外, 碳酸盐结合态稀土元素含量在各类土壤中所占百分率均较低。

(2) 铁锰氧化物结合态: 一般情况下不易被植物利用。还原条件下稳定性差, 容易分解而释放出所结合的稀土元素。稀土元素在各类土壤中铁锰氧化物态的分配率排序为: 砖红壤 > 红壤 > 黄棕壤 > 淋溶黑钙土 > 白浆土 > 褐土, 有明显的地带性规律, 基本趋势是自南向北逐渐降低。风化作用变弱, 生成的游离铁氧化物也相应减少, 铁锰氧化物态稀土元素的百分率也随之降低。

(3) 有机物与硫化物结合态: 它们是稀土与土壤中的有机质或元素硫发生络合作用而成, 其稳定性很高, 只有在较强氧化条件下才能释放出所结合的稀土。由于土壤中的有机质种类和成分不同, 与稀土元素结合后的活性也各不相同。在土壤的微量元素有机结合态分级研究中, 盆栽实验已证明松结有机态对生物的有效性与活性比紧结态大得多。热带砖红壤中有机态稀土元素基本为松结有机态, 因砖红壤地处热带, 水热条件良好, 土壤又呈酸性, 有利于形成分子量较低的易溶于水且化学活性强的富里

酸,它易于与稀土结合又易于被氧化分解,释放出游离的稀土离子而被生物利用。

(4)残渣态:残渣态的稀土元素结合于矿物晶格结构中,一般条件下很难释放出来,可视为无生物有效性。土壤中各稀土元素均以残渣态为主,占各形态总量的63%~89%,不同土类中残渣态的分配率各异,除淋溶黑钙土及白浆土外,不同地带土类中稀土元素残渣态的含量所占百分率自北向南顺序降低,即褐土>黄棕壤>红壤>砖红壤^[18]。此变异规律主要与土壤母质风化程度逐渐增强有关。

最近有学者用HPLC(高效液相色谱)和ICP2 MS(电感耦合等离子体质谱)联用的方法测定了福建土壤样品中稀土各异的各种赋存形态的含量,得出的结果与前人大相径庭^[19],各形态含量依次是:水溶态、可交换态与碳酸盐结合态(46.76%)>有机物与硫化物结合态(22.08%)>残渣态(16.77%)>铁锰氧化物态(2.02%)。可见土壤的发育背景、理化性质(如土壤的pH值与有机物含量),以及提取剂与分析方法都会导致不同的结论。

3 土壤中生物有效态稀土

土壤中生物有效态是指水溶态、可交换态和部分松散有机态的总和,是生物能够有效利用的部分,随着土壤资源的开发和稀土微肥在农业上的应用,许多人认为土壤中生物有效态稀土对植物吸收利用有直接的影响,并进一步指出土壤中生物有效态稀土元素含量与植物中稀土元素含量呈显著相关^[20],因此对土壤中具有生物有效性的稀土的研究是扩大农用的前提,对合理应用稀土元素,保护土壤具有重要意义。

生物有效性概念至今没有严格的定义,一般是指环境中元素在生物体内的吸收、积累或毒性程度。就土壤中元素被植物吸收利用而言,通常是将元素的形态与植物中该元素含量间作相关分析,根据其相关系数的大小来判断生物有效性的程度。

(1)土壤中生物有效态稀土元素含量:根据1695个土壤样本的分析^[21],我国土壤生物有效态稀土含量为0~208 mg/kg;另有报道,我国主要土类61个土样中生物有效态稀土元素的含量为0.91~73.0 mg/kg^[3],但这主要是指南方土壤;其中红壤含量最高,水稻土次之,赤红壤和红色石灰土再次之。

我国土壤生物有效态稀土元素含量平均值为12.0 mg/kg^[22]。土壤稀土元素的生物有效性受土壤pH、粘粒含量和Eh的影响,生物有效态稀土元素有明显向土壤剖面下部移动倾向,尤其是酸性土

壤环境有利于它的迁移。也有报道用HAc/NaAc(或NH₄Ac)溶液提取部分以可溶态(SREE)表示土壤中稀土元素的生物有效性,我国土壤有效态稀土元素的含量与土壤类型有关,不同类型土壤SREE含量变化很大,其中红壤均值为18.8 mg/kg,黑土等低于5 mg/kg,一般占土壤稀土元素总量的10%或更低,各稀土元素的SREE不大相同,一般为Ce>La>Nd>Y>Sm,且与土壤酸度有关^[23]。

(2)提取剂的选择:目前,用化学方法研究土壤中生物有效态稀土时,可用某种化学试剂或某些试剂的组合来提取土壤的生物有效性稀土元素^[24],提取剂可归为三类:第一类是以无机盐为主的提取剂,如NH₄OAc、MgCl₂等,使用浓度较大,代表了阳离子可交换部分的稀土元素;第二类是弱酸如CH₃COOH、H₃PO₄等,它们可以模拟植物根系有机酸分泌所造成的微酸性环境;第三类是有机络合物,使用浓度较低,可模拟土壤中稀土元素的生物有效性部分及植物根系有机酸分泌物对土壤中稀土元素的络合吸附作用。

但有的学者认为用弱酸作提取剂时^[22],如CH₃COOH的pH值较低,有一定的配合能力,提取能力较强,不仅包括了交换态含量及部分有机结合态含量,还可能包括由于低pH值而解吸出来的与铁锰氧化物结合的部分;同时在石灰性土壤中,由于该提取剂对碳酸盐有较强的溶解能力,也包括了碳酸盐结合态,因此限制了该方法对土壤中特别是对石灰性土壤中稀土元素生物有效性的正确评价,它只对酸性土壤较为适用,缺乏普遍实用性;因此常用栽培实验来校准,即根据植物中稀土元素的含量和提取剂溶液中的含量加以对比,计算出二者间的相关系数来判断提取剂是否适用,而且还应当以植物生长情况作最后验证。翟海等^[25]通过综合分析6种提取剂的提取能力、提取结果与土壤中稀土元素各形态的关系,以及生物有效性评价的结果,认为1 mLPL的NH₄NO₃(pH=7.0)提取能力适中,与植物吸收有较好的相关性,指出该提取剂是评价土壤中稀土元素有效性较好的化学提取剂。

迄今为止,没有一个被公认的、可以普遍适用的土壤中化学元素形态与生物有效性之间关系的方法学;所用的实验方法与植物在土壤中生长的实际情况完全不一致,针对这一问题,建议使用类似植物根系分泌的低分子量有机酸作为提取剂,可更好地预测生物有效性,提供建立普遍适用的预测生物有效性方法学思路。

(3)影响土壤中生物有效态稀土元素含量的因素:内因包括土壤类型、成土母质和土壤理化性质

等,外因包括淋溶沉积作用和生物富集作用等。

4 土壤中稀土元素的分异作用及主控因素

我国土壤中轻重稀土元素比值为 3.85,明显高于母岩中的相应比值 2.3~ 3.5,说明成土过程中轻重稀土元素发生了分异:轻稀土元素富集^[26]。由于不同的矿物质具不同的抗风化能力,因此稀土元素的赋存状态是一个重要的控制因素,稀土元素在土壤的风化基底中主要有四种赋存状态^[27]:结晶矿物相;易还原相,又称铁锰氧化物结合态稀土元素;水成相即呈不溶的氧化物或氢氧化物胶体沉积相;吸附交换相。表生环境下,温度、湿度、酸度等的增强,氧化还原条件的改变,络合动力学因素的变化,以及稀土在土壤-植物体系间的迁移等都会影响土壤中稀土元素的赋存状态,使其发生分异^[28]。

(1) 水化学因素:土壤溶液中对稀土行为影响较大的无机配位剂主要有 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 与 F^- 等,它们与 REE 广泛络合而形成稳定且溶解度显著提高的阴离子络合物。由于配合物的表观稳定常数是重稀土元素高于轻稀土元素^[29],因此重稀土元素优先与这些配体形成配合物,从上层粘土矿物中解吸下来,随淋滤水下迁到土壤的深层底部,造成 REE 在土壤剖面中的分异。

水的 pH 值对稀土元素的解脱、运移和富集等影响甚大^[30]。在酸性和弱酸性介质条件下,稀土元素主要以可溶性的阳离子形式迁移;当介质是碱性条件时,由于稀土元素离子的水合作用随原子序数递增而加大,HREE 更易生成水解产物,与 LREE 相比相对迁移能力较弱,因此 LREE 易被淋失而 HREE 则易淀积,从而引起分异。

(2) 氧化还原条件:Ce 和 Eu 在自然界中能以不同的价态存在,这使其在一定环境下发生氧化还原反应,与其它稀土元素分异。土壤溶液中,稀土以三价形式存在,随湿度、酸度的增加, Ce^{3+} 被氧化为 Ce^{4+} ,发生水解而富集,导致 Ce 呈正异常^[31],而 Eu^{3+} 被淋溶下层再被还原形成 Eu^{2+} 而淋失,导致 Eu 呈负异常^[32]。

(3) 粘土矿物的吸附:根据量子化学计算^[33],粘土矿物对不同稀土的吸附能力为 $\text{La} > \text{Ce} > \text{Pr} > \text{Nd} > \text{Sm} > \text{Eu} > \text{Gd} > \text{Tb} > \text{Dy} > \text{Ho} > \text{Y} > \text{Er} > \text{Tm} > \text{Yb} > \text{Lu}$ 。研究表明^[34],稀土元素发生专性吸附的机理是在 $\text{pH} > 7$ 易于发生水解,生成的 REE $(\text{OH})^{2+}$ 离子易于与粘土矿物主要是无定形的铁锰

氧化物表面上的羧基生成表面络合物而被专性吸附。一般来说处在南方的砖红壤、红壤及黄棕壤中含无定形氧化铁较高,并随 pH 升高专性吸附的能力增强。由于粘土矿物对 LREE 吸附能力较强,所以土壤上层富集 LREE,下层相对富集 HREE。

(4) 生物作用:生物尤其是绿色植物的作用对土壤形成的影响是深刻的,植物根系将土壤深层中的稀土元素吸收到体内,死亡后残留于表土,使分散于土体中的稀土元素集中于土壤表层;同时也增加了表土层的腐殖质含量,腐殖质对稀土元素有较强的络合与吸附作用,引发土壤剖面中稀土元素于表层富集的趋势。

5 展 望

笔者认为以下几个方面是今后的研究中应予关注和加强的。

提取剂的选择应考虑土壤质地、母质来源、土壤发育背景等因素。目前比较常用的是采用欧共体标准测量及检测委员会(SMT)对重金属的分级方法,分级和提取土壤与沉积物中的重金属元素。但这一方法的片面性和局限性,特别是研究土壤中稀土元素的生物有效性时,越来越受到人们的注意。在探索和预测稀土元素生物有效性时应当模拟植物在土壤中生长的实际情况和多种因素对稀土元素形态及生物有效性的综合影响^[35]。

对稀土元素农用的研究,定性的讨论居多,对农作物增产作用的机理研究还不够深入;对稀土元素在土壤-植物体系中的分异的研究,报道多侧重于植物体内稀土元素含量及其与土壤中稀土元素含量的相关性;而忽略了稀土元素与植物细胞膜之间的关系乃至稀土元素离子如何穿透细胞膜,如何与膜结合,通过何种路径进入生物体^[36]等一系列问题。今后只有加强这方面的研究,把生物科学与微量元素地球化学结合起来,研究才会突破;对施用稀土元素后产生的一系列环境效应,例如稀土微肥对水体、大气的污染,稀土元素对人体健康的潜在影响等,目前的研究还不够深入。笔者认为环境中的稀土元素与生物相互作用机理的研究和探索是未来土壤地球化学研究的一个前沿领域。

参考文献(Reference):

- [1] 杨元根. 稀土元素的农业地球化学研究[J]. 地质地球化学, 1996, (4): 39- 43.

- Yang Yuangen. The reseach of the REE in agricultural geochemis2 try[J]. *Geology2Geochemistry*, 1996, (4): 39- 43. (in Chinese with English abstract)
- [2] 王中刚, 于学元, 赵振华. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
Wang Zhonggang, Yu Xueyuan, Zhao Zhenhua. *Geochemistry of rare earth elements* [M]. Beijing: Science Publishing House, 1989. (in Chinese)
- [3] 冉勇, 刘铮. 我国主要土壤中稀土元素的含量和分布[J]. 中国稀土学报, 1994, 12(3): 248- 252.
Ran Yong, Liu Zheng. The contents and distribution of the REE in the main soils in China[J]. *J. Chinese Rare Earth Society*, 1994, 12(3): 248- 252. (in Chinese)
- [4] 熊毅, 李庆逵. 中国土壤(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
Xiong Yi, Li Qingkui. *The soil in China*[M]. 2th ed. Beijing: Science Publishing House, 1987. (in Chinese)
- [5] 唐诵六. 环境中若干元素的自然背景值及其研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1982.
Tang Shongliu. *The natural background values and reseach meth2 ods of some elements in environment*[M]. Beijing: Science Pub2 lishing House, 1982. (in Chinese)
- [6] 杨元根, 刘从强, 袁可能, 何振立. 南方红土形成过程及其稀土元素地球化学[J]. 第四纪研究. 2000, 20(5): 469- 480.
Yang Yuangen, Liu Congqiang, Yuan Keneng He Zhenli. Latrite formation progress in southern China and its rare earth element geochemisrty[J]. *Quaternary Science*, 2000, 20(5): 469- 480. (in Chinese with English abstract)
- [7] 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.
The Chinese Environmental Monitoring Centre. *The background values of the elements in soil in China*[M]. Beijing: China Envir2 on. Sci. Publishing House, 1990. (in Chinese)
- [8] 王景华. 海南岛土壤和植物中的化学元素[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
Wang Jinghua. *The chemical elements in the soil and plants in Hainan Island*[M]. Beijing: Science Publishing House, 1987. (in Chinese)
- [9] Marker A, De Oliveira J J. The formation of rare earth elements scavenger minerals in weathering products derived from alkaline rocks of Se2bahia, Brasil[J]. *Chem. Geol.*, 1990, 84: 373- 374.
- [10] 王景华. 华北平原化学元素的表生迁移[M]. 北京: 科学出版社, 1990.
Wang Jinghua. *The hypergene migration of chemical elements in Northern China Plains*. [M]. Beijing: Science Publishing House, 1990. (in Chinese)
- [11] 刘东生. 黄土与环境[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
Liu Tungsheng. *Loess and enviroment* [M]. Beijing: Science Publishing House, 1985. (in Chinese)
- [12] Zhu Jianguo, Xing Guangxi. Forms of the rare earth elements in soils: N. Distribution[J]. *Pedosphere*, 1992, 2(2): 125- 134.
- [13] 杨国治. 潮土中稀土元素的分布特征[J]. 土壤学报, 1984, 21(2): 211- 215.
Yang Guozhi. The rare earth elements character of distributin in fluv2aquic soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1984, 21(2): 211- 215. (in Chinese with English abstract)
- [14] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Anal2 lytical Chemistry*, 1979, 51: 844- 851.
- [15] Davison C M, Thomas R P, McVey S E, Perala R, Littlejohn D, Ure A M. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments[J]. *Analytica Chim2 ca Acta*, 1994, 291: 277- 286.
- [16] McGrath D. Application of single and sequential extraction proc2 dures to polluted and unpolluted soils[J]. *Science of the Total Environment*, 1996, 178: 37- 44.
- [17] Mcgrath S P, Cegarra J. Chemical extratability of heavy metals during and after longterm applications of sewage sludge to soil [J]. *Soil Sci.*, 1992, 43: 313- 323.
- [18] 王立军, 王玉琦, 章申. 中国不同类型土壤中稀土元素的形态分布特征[J]. 中国稀土学报, 1997, 15(1): 64- 70.
Wang Lijun, Wang Yuqi, Zhang Shen. Speciation of rare earth elements in different types of soil in China[J]. *J. Chinese Rare Earth Society*, 1997, 15(1): 64- 70. (in Chinese with English abstract)
- [19] Wang Q Q, Huang B L, Guan Z W. Speciation of rare earth ele2 ments in soil by sequential extraction then HPLC coupled with visble ICP2MS detection[J]. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001, 370: 1041- 1047.
- [20] 郭伯生, 熊炳昆. 农业中的稀土[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1988.
Guo Bosheng, Xiong Bingkun. *Rare earth elements in agriculture* [M]. Beijing: China Agriculture Science and Technology Press, 1988. (in Chinese)
- [21] 郭伯生, 熊炳昆. 稀土在农牧业中的应用概况和研究工作的最新进展[M]. 稀土, 1993, 14(6): 37- 43.
Guo Bosheng, Xiong Bingkun. The review of the recent reseach work of the rare earth elements applied in farming and animal husbandry[J]. *Rare Earth*, 1993, 14(6): 37- 43. (in Chinese with English abstract)
- [22] Ran Yong, Li Zheng. Proceedings at the second international conference on rare earth element development and applications [M]. Beijing: International Academic Publishing, 1991.
- [23] 刘铮. 土壤与植物中稀土元素研究的进展[J]. 土壤学进展, 1993, 21(3): 1- 6.
Liu Zheng. The progress of the reseach on the rare earth ele2 ments in soils and plants[J]. *The Reseach Progress of Pedology*, 1993, 21(3): 1- 6. (in Chinese with English abstract)
- [24] 钱进, 王子健. 土壤中微量金属元素的植物可给性研究进展 [J]. 环境科学, 1995, 16(6): 73- 79.

- Qian J in, Wang Zijian. The research progress of the plant availability of trace elements in soil[J]. *Environ. Sci.*, 1995, 16(6): 73-79. (in Chinese with English abstract)
- [25] 翟海, 杨永岗, 郑绍健. 土壤中有价态稀土元素提取剂的选择[J]. *中国环境科学*, 1999, 19(1): 67-71.
- Zhai Hai, Yang Yonggang, Zheng Shaojian. Selection of extractants for available rare earth in soils[J]. *China Environmental Science*, 1999, 19(1): 67-71. (in Chinese with English abstract)
- [26] 丁维新. 中国土壤中稀土元素的概况[J]. *稀土*, 1994, 15(6): 44-48.
- Ding Weixin. The survey of the rare earth elements in soil in China[J]. *Rare Earth*, 1994, 15(6): 44-48. (in Chinese with English abstract)
- [27] 张萍, 蒋馥华. 四川冕宁稀土矿床黑色风化物中的稀土元素赋存状态研究[J]. *矿物岩石*, 1999, 19(4): 10-14.
- Zhang Ping, Jiang Fuhua. Study on the combining state of rare earth elements in the black weathered mineral form mianning, Sichuan Province[J]. *Mineral Petrol.*, 1999, 19(4): 10-14. (in Chinese with English abstract)
- [28] 彭安, 王子健. 稀土环境化学研究的近期进展[J]. *环境科学进展*, 1995, 3(4): 22-32.
- Peng An, Wang Zijian. Recent research on environmental chemistry of rare earth elements[J]. *Advance in Environmental Science*, 1995, 3(4): 22-32. (in Chinese)
- [29] Lee J H, Byrne R H. Examination of comparative rare earth element complexation of behavior using linear free energy relationships[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 1127-1138.
- [30] Huang C M, Gong Z T. Geochemical implication of rare earth elements in process of soil development[J]. *Journal of Rare Earths*, 2001, 19(1): 57-62.
- [31] Marker A, De Oliveira J J. The formation of rare earth element scavenger minerals in weathering products derived from alkaline rocks of São Paulo, Brasil[J]. *Chem. Geol.*, 1990, 84: 373-374.
- [32] Kent C, Condie J D, Robert L C. Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the front range, Colorado, USA[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59(2): 279-294.
- [33] 池汝安, 徐景明. 华南花岗岩风化壳中稀土元素地球化学及矿石性质研究[J]. *地球化学*, 1995, 24(3): 261-268.
- Chi Ruan, Xu Jingming. REE geochemistry granitoid weathering crust and properties of ores in southern China[J]. *Geochimica*, 1995, 24(3): 261-268. (in Chinese with English abstract)
- [34] 冉勇, 刘铮. 稀土元素在土壤和氧化物表面的吸附和解吸研究[J]. *环境科学学报*, 1993, 13(3): 288-294.
- Ran Yong, Liu Zheng. Adsorption and desorption of rare earth elements on soils and synthetic oxides[J]. *J. Environmental Science*, 1993, 13(3): 288-294. (in Chinese with English abstract)
- [35] Wang Z W, Shan X Q. Comparison of speciation and bioavailability of rare earth elements between wet rhizosphere soil and air-dried bulk soil[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2001, 441: 147-156.
- [36] Foy G D, Chaney R I, White M C. The physiology of metal toxicity in plants[J]. *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 1987, 29: 511-541.

Progress in Geochemical Research of Rare Earth Element in Soils

ZHU Weizhuang^{1,2}, YANG Yuanqin¹, BI Hua³, LIU Qiang³

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China;

2. Post Graduate College, CAS, Beijing 100039, China;

3. College of Resources and Environment, Hainan Normal University, Haikou 571158, China

Abstract: In this paper, concentration, speciation, bioavailability, distribution, and mobility of rare earth elements (REEs) in the soil, as well as some relating factors were reviewed. Problems about REEs application as microelemental fertilizers, and consequently their potential environmental risks were discussed so as to provide information for future research work. Finally, the ways to figure out an universal application method for bioavailable determinations of REEs were also discussed.

Key words: soil; rare earth elements; bioavailability; speciation