

# 土壤中钴的赋存形态及有效性研究

蔡祖聪 刘 铮

(中国科学院南京土壤研究所)

## 摘 要

对我国7种土壤类型的15个土样的研究表明,土壤全钴从2.06—104ppm,其中交换态钴从痕迹至2.26ppm,易还原锰结合态钴从0.143—5.7ppm,无定形氧化物结合态钴为0.27—48.2ppm,碳酸盐结合态钴不能测出;有机结合态钴占土壤全钴的1.9—25.8%,平均为7.32%。交换态钴是有效态钴的组成部分,易还原锰结合态钴则可作为土壤的潜在有效态钴。无定形氧化物结合的钴主要仍存在于锰矿物之中。

1935年,澳大利亚科学家证实了钴是反刍动物的必需营养元素,缺钴将引起反刍动物患贫血消瘦病,而动物缺钴则是由于土壤缺乏足够的可供植物吸收的钴。所以饲料缺钴是导致反刍动物缺钴的直接原因<sup>[1]</sup>。其后,关于土壤中有效态钴的研究日益受到重视,并提出了一些至今仍被广泛应用的从土壤中分离有效态钴的提取剂<sup>[2]</sup>。由于土壤中锰对钴的有效性有很大的影响,因此钴在锰矿物(或锰氧化物)上的赋存更受到了重视。据Taylor和Mckenzie<sup>[3]</sup>推算,澳大利亚的一些土壤中,平均有79%的钴与锰矿物结合在一起。最近,又有一些关于土壤中钴赋存形态的研究报告发表<sup>[4,5]</sup>。本文研究了我国一些土壤中钴的赋存形态及其有效性。

## 一、材料和方法

本文共选择了7个土类的15个土样。供试土壤的一些性质列于表1。表中编号2、3、4、6、7、8; 11、12、13分别为3个剖面的上、中、下3个层次。

由于连续提取法不能避免各形态之间的重迭和交叉现象,故本文中除有机结合态钴在易还原锰结合态钴之后提取外,其它均单独提取,以避免操作误差的累积,提取步骤分述如下:

**交换态钴** 称过20目风干土10g,加1N NH<sub>4</sub>OAc (pH7) 100ml,振荡1小时后,过滤,测定清液中钴,以计算交换态钴。

**碳酸盐结合态钴** 称过20目风干土10g,加1N NH<sub>4</sub>OAc (pH5) 100ml,振荡1小时提取。

**易还原锰结合态钴** 称5g过60目风干土于80ml离心管中,加0.1M NH<sub>2</sub>OH·HCl + 0.01M HNO<sub>3</sub> 50ml,振荡1小时,离心分离。为了避免CaCO<sub>3</sub>对酸的中和,对于含CaCO<sub>3</sub>土壤,此形态钴应在提取了CaCO<sub>3</sub>结合态钴后进行。

**有机结合态钴** 将提取易还原锰结合态钴后的土样,用称重法测出离心管中残余溶液体积,以便作溶液体积校正,并可扣除残留的易还原锰结合态钴。用约5ml去离子水冲洗离心管壁,加pH2(用HNO<sub>3</sub>调节)的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10ml,在80℃±1℃水浴上蒸发至干。在蒸发过

表1

土壤的一些基本性质

土样号	土壤名称	pH (H <sub>2</sub> O)	有机质 (%)	粘粒 (%)	全铁 (%)	全锰 (ppm)	全钴 (ppm)
1	砖红壤	5.94	4.80	12.2	0.89	637	2.06
2	砖红壤	4.73	4.36	51.0	14.2	2100	104
3	砖红壤	5.21	2.58	60.0	14.1	1790	87.1
4	砖红壤	5.49	1.65	55.6	14.6	1860	85.2
5	红壤	4.68	5.14	23.5	4.33	838	21.1
6	红壤	4.85	1.10	55.5	4.70	612	15.8
7	红壤	5.20	0.45	51.4	4.60	555	13.3
8	红壤	5.23	0.40	52.9	5.45	344	8.02
9	黄棕壤	6.07	2.87	20.5	2.65	611	17.0
10	黑土	6.30	5.45	20.1	3.25	989	18.6
11	栗钙土	8.83	1.16	10.5	2.41	551	13.0
12	栗钙土	8.92	0.94	9.37	2.95	506	15.1
13	栗钙土	9.39	0.40	6.21	3.00	413	16.1
14	棕壤	6.53	2.32	10.6	1.54	401	9.66
15	黄壤	4.15	13.3	21.4	2.33	305	11.1

表2 土壤中交换态钴, HOAc  
提取钴和EDTA-HOAc-NH<sub>4</sub>OAc  
提取Co(II)(ppm)

土样号	交换态钴	HOAc-Co	Co(II)	OM·EX**
1	0.03	0.02	0.17	0.44
2	2.26	4.29	2.95	5.89
3	1.60	3.88	2.98	4.56
4	0.93	3.00	3.54	2.52
5	0.22	0.29	0.42	1.65
6	0.58	1.48	0.99	1.25
7	0.32	0.44	0.85	0.81
8	0.01	0.02	0.09	0.43
9	0.23	0.29	0.92	2.68
10	0.05	0.01	0.14	1.50
11	Tr*	0.02	0.35	0.52
12	Tr	0.05	0.09	0.49
13	Tr	0.10	0.06	0.46
14	0.02	0.05	0.18	0.46
15	Tr	0.18	—	2.89

\*痕迹

\*\*有机结合态钴与交换态钴之和

程中不时搅动。重复上述处理一次后,加50ml 1N NH<sub>4</sub>OAc (pH7),振荡1小时提取。

**无定形氧化物结合态钴** 为了测定的方便,除将水土比改成20:1外,其它步骤均按文献<sup>[6]</sup>介绍的方法进行。

测定钴的方法除测定无定形氧化物结合态钴应先用HNO<sub>3</sub>破坏H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>外,其它均用5-Cl-PADAB直接比色测定。

## 二、结果与讨论

重金属赋存形态的化学浸提有各种各样的方法,而且,几乎每一种方法都有其优缺点。本文不准备对提取方法作过多的评述,仅对本文的测定结果进行讨论。

### (一)交换态钴

由于土壤中水溶态钴比交换态钴低得多,因此,本文对水溶态钴未单独测定,并将它归并在交换态钴中。

各土壤中交换态钴的含量差异很大,从痕迹至2.26ppm(表2)。显然,它与土壤中全钴含量有关( $r=0.9339^{**}$ ,  $n=15$ )。交换态钴占全钴的百分数几乎为零至3.66%,说明它不仅与土壤全钴有关,而且还受土壤其它性质的影响。砖红壤和红壤剖面中,交换态钴随着土壤剖面深度的增加而减少,而且占全钴的百分数也减少,就与pH相应上升有关。

## (二) 碳酸盐结合态钴

供试的 3 个粟钙土土样 (即 11, 12 和 13 号土) 的  $\text{CaCO}_3$  含量分别为 0.8, 4.1 和 6.4%。但碳酸盐结合态钴均不能检出, 这虽与渡口地区土壤的分析结果<sup>[5]</sup> 有很大的差异, 但我们认为, 由于钙和钴的溶液化学性质有很大的差异, 含钙的土壤水几乎不可能带钴移动; 彼此也很少会共同沉淀; 已经淀积的碳酸盐也很少对钴进行吸附。因此, 碳酸盐土壤中不含或仅含有极少量的钴似乎是易于理解的。

## (三) 易还原锰结合态钴

Jarvis<sup>[7]</sup> 认为, 用盐酸羟胺提取的锰在数值上与氢醌提取的相当, 但前者的选择性差一些, 可提取出一些活性铁。从表 3 结果看, 盐酸羟胺确实提取了相当数量的铁, 但是该试剂几乎不提取铁锰结核中的铁<sup>①</sup>。从 15 号土的结果看, 盐酸羟胺提取的活性铁主要来自有机结合态。当然, 它提取少量有机结合态钴的可能性也不能排除。

表 3 中的易还原锰结合态钴的含量是盐酸羟胺提取的钴减去交换态钴之后的结果。它与易还原锰含量有极显著的正相关 ( $r = 0.9705^{**}$ ), 而与铁的相关系数  $r = 0.5236^*$ , 达显著水平。由于同时被提取的铁和锰本身具有显著的相关性 ( $r = 0.5558^*$ ), 故我们应用偏相关系数来估计铁—钴和锰—钴的关系。固定铁时, 钴—锰的偏相关系数  $r = 0.9549$ , 仍为极显著水平; 固定锰时, 铁—钴的偏相关系数  $r = -0.0788$ 。由此可见, 这样提取的钴主要来之于锰氧化物结合态。因此, 将这种钴称之为易还原锰结合态钴应是恰当的。

在 15 个土样中, 易还原锰结合态钴为 0.13—45.7ppm, 占土壤全钴的 1.3—51.7%, 平均为 13.6%, 与 McLaren 等<sup>[4]</sup> 的分析结果相一致。易还原锰占全锰的 4.4—50%, 平均为 24.1%。计算被提取锰氧化物的表观钴含量达 0.076—3.74%, 平均为 1.04% (以  $\text{MnO}_2$  为

基数)。Jarvis<sup>[8]</sup> 的研究表明, 易还原锰仅占土壤锰氧化物的一小部分。如果能证明不论锰的活性如何, 而土壤锰氧化物的钴含量基本上一致的话, 那么, 就不难估计锰氧化物结合态钴在土壤全钴中的重要性。

表 3 易还原锰结合态钴 单位: ppm

土样号	盐酸羟胺提取		EDTA-HOAc-NH <sub>4</sub> OAc 提取		
	Co	Mn	Fe	Co(III)	Mn
1	0.29	195	64.9	0.30	125
2	45.7	978	153	23.5	648
3	45.0	895	146	27.7	605
4	21.7	366	46.3	12.3	268
5	1.16	175	74.9	0.62	121
6	2.03	185	22.2	3.26	233
7	1.68	156	26.2	1.62	143
8	0.13	16.0	12.5	0.09	14.2
9	2.77	173	21.2	1.90	92.0
10	1.27	249	6.2	1.40	153
11	0.52	84.8	5.0	1.38	120
12	0.40	51.9	3.3	0.72	28.5
13	0.35	25.2	4.1	0.72	12.7
14	0.29	40.3	30.2	0.43	72.5
15	0.14	110	228	—	—

## (四) 无定形氧化物结合态钴

表 4 是草酸-草酸铵提取的钴减去交换态钴后的结果。因为该提取剂是用于提取无定形铁和其它无定形氧化物的。虽然, 由于改变了水土比, 提取能力有所下降。为方便计, 本文仍沿用这一名词, 称之为无定形氧化物结合态钴。

这一形态的钴从 0.27ppm 至 48.2ppm, 占全钴的 3.5—56.3%, 平均为 21.7%, 比易还原锰结合态钴平均增加 8.1%, 锰的提

① 蔡祖聪, 土壤中钴的化学行为, 博士论文, 中国科学院南京土壤研究所, 1988。

表4 草酸-草酸铵提取的钴、铁和锰(ppm)

土样号	Co	Fe	Mn
1	0.51	1540	228
2	48.2	1480	987
3	47.6	1160	870
4	20.9	941	345
5	2.23	1200	284
6	2.10	686	219
7	1.01	693	176
8	0.27	639	21.3
9	5.75	1510	318
10	6.47	2780	550
11	1.88	262	147
12	1.28	135	74.6
13	0.72	74	33.7
14	0.88	460	57.7
15	2.17	140	162

取量平均增加 20.9%，铁则增加了 16 倍。无定形氧化物结合态钴与同时被提取的铁的相关系数为 0.0474，显然，二者不存在相关性；钴与锰的相关系数为 0.9164<sup>\*\*</sup>，达极显著水平。由此说明，无定形氧化物结合态钴的主要贡献者仍然是锰氧化物。这一结论还可以通过判断无定形氧化物结合态钴和易还原锰结合态钴是否来自同一总体而得到进一步验证。

对表 3 和表 4 中的钴锰进行回归，得到

$$(1) y_1 = 0.0526x_1 - 4.7432$$

$$r = 0.9705, n = 15$$

$$(2) y_2 = 0.0517x_2 - 5.9425$$

$$r = 0.9164, n = 15$$

式中： $x_1$  和  $x_2$  分别为易还原锰和草酸-草酸铵提取的锰； $y_1$  和  $y_2$  则分别为相应的钴。检验二个方程是否来自同一总体，检验回归系数是否有显著差异即可。因为回归系数  $\hat{b}$  符合  $\hat{b} \sim N\left(b, \sigma^2 / \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2\right)$  的正态分布，故可用  $t$  检验判别这两个回归系数是否具有显著差异。通过计算得出  $t = 0.4822 < t_{0.10, 28} = 1.3125$ 。说明这两个回归系数无显著差异，两个方程来自同一总体，因而可以将它们合二为一。

$$(3) y = 0.0519x - 5.2936 \quad r = 0.9421 \quad n = 30$$

式中  $y$  表示一定量的锰( $x$ )被提取时，相应被提取的钴。

从这一结果可以得出两个统计结论：(1) 无定形氧化物结合态钴与易还原锰结合态钴主要都来自锰氧化物；(2) 在草酸-草酸铵可提取的锰氧化物中，钴的含量，不论其活性如何，基本保持一致。

Mckenzie<sup>[10, 11]</sup> 曾证明，钴与锰氧化物矿物反应具有特殊的性质，在一些锰氧化物表面上存在着  $Mn(IV) + Co(II) \rightarrow Mn(III) + Co(III)$  的反应，而  $Co(III)$  可进一步取代  $Mn(III)$  而进入晶格。从统计学的角度也已经证实土壤中可提取的  $Co(III)$  主要存在于锰氧化物中。用 EDTA-HOAc-NH<sub>4</sub>OAc 提取的  $Co(III)$  (表 3) 与易还原锰结合态钴和无定形氧化物结合态钴具有极其显著的相关性，相关系数  $r$  分别为 0.9935 和 0.9893 ( $n=14$ )。可提取的  $Co(III)$  与同时被提取的锰(表 3) 的回归方程为：

$$(4) y_3 = 0.0437x_3 - 2.8104 \quad r = 0.9586, \quad n = 14$$

式中  $y_3$  为可提取  $Co(III)$ ， $x_3$  为同时被提取的锰。(4) 式和(3) 式回归系数的  $t = 6.8375 > t_{0.005, 42} = 2.6981$ 。即(4) 式的回归系数显著小于(3) 式的回归系数，它们不是同一总体。

EDTA-HOAc-NH<sub>4</sub>OAc 对锰的提取能力明显弱于草酸-草酸铵 (比较表 3 和表 4 结果即可得出)，如果锰氧化物的钴都为三价钴，那么(4) 式的回归系数应与(3) 式回归系数无显著差异，现在，事实并非如此，而是单位锰提供的三价钴显著小于单位锰提供的钴。由此得出，锰氧化物中的钴除三价钴外，还有二价钴。而且可以算出，在 95% 的置信度下，锰氧化物结合的钴中，三价钴占 64.9—100%，平均为 84.2%。

表5 有机结合态钴

土样号	有机结合钴 (ppm)	OM+OX* (ppm)	OM+OX 全钴 (%)
1	0.41	0.92	44.7
2	3.63	52.9	50.1
3	2.96	50.6	58.0
4	1.59	22.5	26.4
5	1.43	3.66	17.3
6	0.67	2.77	17.5
7	0.49	1.50	11.3
8	0.32	0.59	7.4
9	2.45	8.20	48.3
10	1.45	7.92	42.5
11	0.52	2.40	18.5
12	0.49	1.77	11.7
13	0.46	1.18	7.3
14	0.44	1.32	13.7
15	2.89	5.06	45.3

\*有机结合态钴与无定形氧化物结合态钴之和

表6 不同条件下提取的铁、锰和钴

土样号	Co(ppm)		
	HOAc	NH <sub>2</sub> OH·HCl	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
2	41.9	48.0	50.5
6	3.06	2.61	2.68
9	3.96	3.48	5.98
10	1.67	1.32	6.52
11	0.66	0.52	1.88
Fe(ppm)			
2	359	153	1480
6	489	22.2	686
9	295	21.2	1510
10	426	6.2	2780
11	244	5.0	262
Mn(ppm)			
2	863	978	987
6	196	184	219
9	217	173	313
10	266	249	550
11	111	84.8	147

### (五) 有机结合态钴

有机结合态钴的含量比交换态钴含量高得多(表5),它占土壤全钴的1.9%到25.8%,平均为7.32%。因为有机结合态钴在易还原锰结合态钴后提取,土壤经历了一次强的还原-氧化过程,而这一过程很难避免有其它形态钴被提取,使结果偏高。但在同一剖面中,有机结合态钴随有机质的减少而减少,说明它反映有机结合态钴的变化趋势还是可行的。

根据表5结果,求得有机质的表现交换量差异很大,从8.54—115ppm,平均为62.99ppm,显然高于土壤矿质部分的钴含量(供试土样全钴平均为29.11ppm)。所以土壤中有有机质应有富集钴的作用。但与锰氧化物比较则此作用要小得多。有机结合态钴与有机质的相关系数 $r=0.545^*$ ,达显著水平,但有机结合态钴与全钴的相关性更好( $r=0.6942^{**}$ )。

Le Riche<sup>[11]</sup>分析黄土发育的土壤,用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>除去有机质,用酸性草酸铵在紫外线下除去倍半氧化物,提取的钴占全钴的72—100%。本文所用的方法不能提取土壤中的全部倍半氧化物,提取的钴占全钴的比值相应要低得多。有机结合态钴与无定形氧化物结合态钴之和为全钴的7.3—58%,平均为28%(表5)。

## 三、不同形态钴的有效性

目前测定土壤有效钴常用的提取剂是2.5%HOAc,但该提取剂的应用受到土壤pH的限制。EDTA是另一个常用的测定土壤有效钴的提取剂。但McLaren等<sup>[4]</sup>认为,该提取剂的有效钴明显偏高。已经发现,EDTA提取的钴有不同的氧化态<sup>[8]</sup>。作者认为,EDTA-HOAc-NH<sub>4</sub>OAc提取的二价钴可作为估计土壤中的有效钴的依据。因此,在本文中,以2.5%HOAc提取钴和EDTA-HOAc-NH<sub>4</sub>OAc提取的二价钴作为土壤有效钴的量度。

交换态钴是有效钴的一部分已早为人们所公认。交换态钴与HOAc提取钴和EDTA-HOAc-NH<sub>4</sub>OAc提取的二价钴均有极显著的相关性,相关系数分别为0.9723和0.8797。从

数值上看,除个别土样外,交换态钴小于后二者(表2),平均接近于有效钴的50%。所以,约有一半的有效钴来自其它形态。

有机结合态钴与HOAc提取钴和EDTA-HOAc-NH<sub>4</sub>OAc提取二价钴的相关系数分别为0.6673和0.7415,虽然都达极显著水平,但明显小于交换态钴与有效钴的相关系数。有机结合态钴与交换态钴之和,除个别土壤外,均大于HOAc提取钴和EDTA-HOAc-NH<sub>4</sub>OAc提取的二价钴。这说明,有机结合态钴可能部分是有效钴,但不可能全部是有效钴。

McLaren等<sup>[4]</sup>曾判断,易还原锰结合态钴可能是有效钴的潜在供应源。本文中,选择了5种土样(即2,6,9,10和11号土),加入3%葡萄糖,浸水,在30℃恒温箱中使它们还原。用HOAc提取,测定被提取的铁,锰和钴,把不同还原时间内测得的最大提取值列于表6中,并与盐酸羟胺及草酸-草酸铵提取的铁,锰和钴进行比较。表6结果显示盐酸羟胺提取的钴和锰与还原最强烈时HOAc提取的钴和锰不仅在不同土类间的变化趋势极为一致,相关系数分别为0.9999和0.9990。而且在数值上也非常一致。但铁没有这种关系。虽然,NH<sub>2</sub>OH·HCl的还原能力较加入3%葡萄糖后所能达到的最大还原能力要弱一些,但用它提取的钴作为潜在有效钴应是可行的。在土壤处于强烈还原条件下时,这些潜在有效钴可以转化为有效钴。

草酸-草酸铵的还原能力显然要比3%葡萄糖所能达到的最大还原能力还强一些。从铁的提取量看,土壤很难达到如此强的还原状况,因此,用它估计钴的潜在供应能力显然偏高。

#### 参 考 文 献

- [1] Lee, H. J. Trace elements in animal production, in Trace elements in Soil-Plant-Animal Systems, Edited by D. J. D. Nicholas and Adrian R. Egan, Academic Press, Inc. New York San Francisco London. 1975.
- [2] Mitchell, R. L., Soil Science. 60: 63-70, 1945.
- [3] Taylor, R. M. and R. M. McKenzie, Aust. J. Soil Res., 4:29-39, 1966.
- [4] McLaren, R. G., D. M. Lawson and R. S. Swift J. Soil Sci., 37: 223-234, 1986.
- [5] 赵培道、王晓蓉、周爱和, 渡口地区土壤某些重金属的形态, 环境科学, 8:28-32, 1987.
- [6] 熊毅主编, 《土壤胶体》第二册, 科学出版社, 1987.
- [7] Jarvis, S. C., J. Soil Sci., 35: 431-438, 1984.
- [8] Jarvis, S. C. J. Soil Sci., 35: 421-429, 1984.
- [9] McKenzie, R. M., Aust. J. Soil Res., 8:97-106. 1970.
- [10] McKenzie, R.M., Geoderma, 8:29-35, 1972.
- [11] Le Riche, H. H., Geoderma, 9: 43-57, 1973.