

# 石灰性土壤中铁的生物有效性及其影响因素

施 卫 明

(中国科学院南京土壤研究所)

## 摘 要

本文分析了我国华北地区和西北地区主要石灰性土壤的铁素状况。结果表明,黄绵土、灰钙土和棕钙土的有效铁含量较低;壤土和粘质黄潮土的有效铁较高;而黑垆土和轻质地黄潮土居中。

根际土壤的有效铁和无定形铁含量均显著地高于非根际土壤。

在我国北方地区分布着大面积的石灰性土壤,由于它们的pH值和碳酸盐含量很高,致使土壤中铁的生物有效性很低,或者因为其它障碍因子的存在而抑制了植物对铁的吸收,引起植物铁素营养失调,造成很大的经济损失。然而遗憾的是,至今尚无根治植物缺铁症的有效措施。其重要原因之一,是石灰性土壤上铁有效化的过程还未弄清楚。本文采集和分析了我国华北和西北地区的几种主要土壤样品的铁素状况及其影响因素。并根据田间植物缺铁症以局部出现为主的特点,相应地采集了缺铁点及其邻近的非缺铁点的近根土壤样品,以了解引起铁有效性田间变异的主要因子。并观察了根际土壤的铁素有效性。

## 一、材料和方法

**(一)供试土样** 三种质地的黄潮土样品分别采自河南封丘县的黄陵、潘店和居厢,均系黄河冲积物母质发育而成。壤土、黄绵土和黑垆土分别采自陕西的杨陵、安塞和长武。灰钙土和栗钙土采自甘肃省的皋兰和永登。此外,还采集了棕钙土(内蒙古)和棕壤(沈阳)。采集深度为表层20cm。除棕壤外其余土壤样品代表着我国西北地区和华北平原农牧地的主要土壤类型。

**(二)化学分析方法** 土壤的化学性质是按《土壤农业化学常规分析方法》中的有关方法测定<sup>[1]</sup>。游离态铁用连二亚硫酸钠—柠檬酸钠—碳酸氢钠法提取<sup>[2]</sup>;无定形铁是用pH3.2草酸—草酸铵在黑暗中提取<sup>[2]</sup>,邻菲罗啉比色法测定。

**(三)根际土壤的采集** 根际土壤样品是用改良根垫法得到的。具体方法是:称取 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  46.7g和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  123.3g,溶解后均匀地加至200g过20目、风干的供试土壤中,晾干、过筛、并混合均匀;装入直径为10cm、高3.5cm的塑料圆管内。土壤水分保持在12%;土壤容重为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。塑料圆管底部用300目尼龙网筛包裹。将经过催芽的80颗小麦种子呈同心圆状播入塑料圆管内,其上覆盖一层石英砂(约1~2cm厚)。将塑料圆管及植株一起放入中号盆钵中,盆钵内盛有同一的供试土壤。在温室条件下生长8周后,小麦根系已完全充满塑料圆管内

的土壤中。此层土壤作为根际土壤，盆钵底层的土壤即为非根际土壤。

(四)土壤的穆斯堡尔(Mössbauer)谱分析 将约200mg土壤样品用压膜法制成小圆片，作为吸收体。在由国产电磁振动器和MS-1型控制器以及FH-451型1024道脉冲幅度分析器组装成的等加速穆斯堡尔谱仪上，用透射法以256道测量记录穆斯堡尔谱。放射源用 $^{57}\text{Co}$  (Pd作衬底)，放射源强度为25mCi。用25 $\mu\text{m}$ 厚 $\alpha\text{-Fe}$ 标定谱仪速度，同质异能移相对于 $\alpha\text{-Fe}$ 。实验数据由计算机拟合分析<sup>[3]</sup>。

## 二、结果和讨论

(一)我国北方地区几种土壤的铁素状况 有效态铁(DTPA提取)含量是土壤中铁可给性的重要指标。从表1可以看出，西北地区土壤由于pH值和碳酸钙含量均较高，有效铁含量一般较低。黄绵土、灰钙土和棕钙土 $<4.5\text{ppm}$ ；黑垆土和轻质地黄潮土处于中等水平，在6.5ppm左右；而壤土、粘质黄潮土、棕壤等土壤中的有效铁含量较高，超过8ppm。这些结果同已报道资料的数据相吻合<sup>[4,5]</sup>。通常认为，当土壤有效态铁含量低于2.5ppm时，植物将出现缺铁症状。有效态铁含量在2.5—6.4ppm之间的土壤属于可能缺铁的土壤。对西北地区而言，黄绵土、棕钙土、灰钙土、黑垆土以及轻质地的黄潮土都属于铁供应不足的土壤。除棕壤外，这些土壤的全铁含量变化于1.86—3.36%(Fe)之间，平均为2.63%；但游离铁和无定形铁含量均较低，平均值分别为0.49%和802ppm(Fe)。这可能与该地区风化作用缓慢，土壤中的铁大部分仍以原生矿物和次生粘土矿物的形态存在有关。

表1 我国华北和西北地区几种土壤的铁素状况

土壤类型	pH	$\text{CaCO}_3(\%)$	全Fe(%)	游离Fe(%)	无定形Fe(ppm)	有效Fe(ppm)
棕钙土	8.4	0.3	1.88	0.33	539	4.18
灰钙土	8.7	13.8	2.94	0.48	835	4.40
黄绵土	8.8	11.3	2.69	0.31	582	4.52
黑垆土	8.6	12.0	3.01	0.52	840	6.10
黄潮土(两合土)	8.6	5.7	2.15	0.45	650	6.50
黄潮土(砂土)	8.6	7.2	1.86	0.48	611	6.52
壤土	8.6	9.7	3.36	0.63	1044	8.00
栗钙土	8.8	8.4	2.64	0.44	1358	9.80
黄潮土(淤土)	8.7	11.6	3.15	0.79	763	10.36
棕壤	6.3	0	2.94	0.75	1927	46.20

土壤有效铁含量与土壤某些性质有关。从相关分析(表2)可见，土壤有效态铁的含量与土壤pH呈极显著的负相关， $r = -0.964^{**}$ ；而与土壤中无定形铁含量呈极显著的正相关， $r = 0.870^{**}$ 。但土壤有效铁含量与游离铁、全铁、碳酸钙含量等相关不显著。看来，土壤中无定形铁含量可能反映了土壤中缓效态铁的水平，其含量与土壤pH值也有显著地负相关( $r = -0.7717^{**}$ )。土壤质地也影响着有效铁的含量。例如，黄潮土土类中的淤土(重壤土)的有效铁含量明显高于砂土和两合土(砂壤土)。

(二)根际土壤的铁素状况 众所周知，土壤有效铁含量只是反映着整个土体可给态铁的平均水平，而与植物根系直接接触的根际土壤中铁的丰缺程度才代表有效铁的实际状况。表3表明，小麦根际土壤中有效铁含量显著地高于非根际土壤，即根际土壤的铁的可给性高于土体。无定形铁的含量也有同样趋势，这些形态的铁在根际土壤中的相对积聚与钙和镁在根际

表 2

土壤有效铁含量与土壤因子的相关阵( $n=10$ )

土 壤 因 子	pH	CaCO <sub>3</sub>	全 铁	游离铁	无定形铁	有效铁
pH	1					
CaCO <sub>3</sub>	0.669*	1				
全 铁	-0.113	0.512	1			
游离铁	-0.488	0.003	0.619	1		
无定形铁	-0.771**	-0.341	0.483	0.552	1	
有效铁	-0.964**	-0.554	0.247	0.605	0.870**	1

的相对富集在机理上有所不同。后者主要是由于土壤溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度较高,随着植株蒸腾作用土体中 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 经质流途径迁移到根系表面而积聚起来。而前者主要是由于根系生理活动引起根—土界面微区环境变化而“活化”了根际内的铁。并且这种效应看来不单纯是pH值变化的结果还可能与植物根系的特性和分泌物有关。

穆斯堡尔谱分析的结果也进一步表明,根际土壤中铁的形态也发生了变化。两个不

同品种的小麦根际土壤中含铁矿物的内磁场都是515000奥斯特,低于非根际土壤(526000奥斯特)。而赤铁矿的四极矩分裂数值变化趋势正好与之相反。表明土壤中氧化铁矿物结构的对称性降低了,结晶变差了,这与化学分析得到的无定形铁含量升高是一致的。该土壤样品中存在结晶较好的含 $\text{Fe}^{2+}$ 硅铝酸类矿物,并含有一定量的无定形氧化铁和少量的赤铁矿。在根际环境下,赤铁矿晶体中的一部分 $\text{Fe}^{3+}$ 可能被 $\text{Al}^{3+}$ 或 $\text{Mg}^{2+}$ 等离子同晶替代,使得晶体结构发生变化;另一个原因,则可能是根际有机物质的作用<sup>[6]</sup>。这些有机物质来源于根系和微生物的分泌物及其转化产物,能够促进土壤氧化铁的溶解,而且抑制了无定形氧化铁向针铁矿和赤铁矿的转化过程,但其具体转化过程尚不十分清楚。

(三)诱发植物缺铁的土地因素分析 在田间,植物出现缺铁症状往往只是局部性的,一般以散点状、条状或小片形式分布,常与正常植株交错在一起。但在灌溉或降雨之后,出现缺铁症状的植株明显增多,特别是在地势低洼的地块。由此可见,土壤微域差异在很大程度上影响着土壤中铁的有效性。因此,我们于1986年在有效铁含量中等(5.5~9.9ppmFe)的地区采集了几组出现植物缺铁症的和邻近正常植株的近根土样。其配对t检验的结果表明,缺铁点和非缺铁点两者间的碳酸钙总量、有机质含量、速效磷水平、无定形铁和有效铁浓度均无显著差异,但缺铁点的土壤pH值和土壤溶液中 $\text{HCO}_3^-$ 含量显著高于非缺铁点土壤(表4)。

表 4

缺铁植株和非缺铁植株近根土壤性质的比较

土 壤	pH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (me/kg±)	CaCO <sub>3</sub> (%)	有 机 质 (%)	速 效 P (ppm)	游离Fe (%)	无定形Fe (ppm)	有效Fe (ppm)
缺铁点土壤	8.6 <sup>a</sup>	5.83 <sup>A</sup>	7.1 <sup>a</sup>	0.90 <sup>a</sup>	9.27 <sup>a</sup>	0.397 <sup>a</sup>	566 <sup>a</sup>	7.6 <sup>a</sup>
非缺铁点土壤	8.3 <sup>a</sup>	4.83 <sup>B</sup>	7.1 <sup>a</sup>	0.94 <sup>a</sup>	8.35 <sup>a</sup>	0.385 <sup>a</sup>	667 <sup>a</sup>	7.1 <sup>a</sup>

注: a, b和A, B分别表示为5%和1%显著性水平。

表 3 铁在小麦根际土壤(石灰性砂土)中的相对富集情况

处 理	土壤pH	无定形铁 (Fe, ppm)	有效铁 (Fe, ppm)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (me/kg±)
宝丰7228 小麦的根际	8.5	651	7.11*	4.92
郑引1号 小麦的根际	8.4	631	8.19*	4.85
土 体	8.1	581	5.85	4.43

\* 为5%显著水平。

(下转第82页)

表8 污水生物耗氧量的降解与土柱中微生物数量的变化\*

取 样 时 间	1986.12	1987.3	1987.5	1987.6
水 温 (°C)	5	10	20	25
生物耗氧量去除率%	92.6	96.1	98.6	95.2
土柱中细菌数 × 10 <sup>6</sup> 个/克干样				
0~40cm	29.17	21.00	32.83	11.79
40~80cm	12.84	5.44	8.21	4.00
80~120cm	11.73	4.03	3.51	1.22

\* 为4根土柱的平均值

(七)模拟土柱对氮和磷的去除 污水中过多的氮和磷素会引起水体的富营养化,因此,对污水中氮,磷的去除是必不可少的,实验结果列于表9。结果表明,模拟土柱对污水中磷的去除能力比较稳定,平均为64%,而对氮的去除能力变化较大,平均为46%。此外,污水经模拟土柱处理后,其溶解氧的含量和Eh值也有所提高。(参考文献略)

表9 模拟土柱对污水中氮、磷的去除率\*

取 样 期	1986.1	1986.2	1986.3	1986.4	1986.5	1986.6	平 均
进水全磷 mg/L	1.56	1.76	1.60	1.90	4.80	4.23	2.64
出水全磷 mg/L	0.26	0.63	0.70	0.78	1.70	1.58	0.91
去 除 率 %	83.2	64.2	56.7	58.9	64.6	62.6	64.4
进水全氮 mg/L	24.6	26.0	21.9	49.4	41.7	—	32.7
出水全氮 mg/L	17.0	20.8	19.0	13.3	17.5	—	17.5
去 除 率 %	30.9	20.1	13.2	73.1	58.0	—	46.5

\*为7根土柱的平均值。

(上接第77页)

近根土壤溶液中 $\text{HCO}_3^-$ 离子浓度增高可能是土壤含水量的升高引起的<sup>[7]</sup>,因为生长在地势低洼处和沟渠边的植株容易出现缺铁现象。但表4中的结果是以风干土为基准的,它排除了土壤水分对铁的影响。据我们推测,导致土壤溶液 $\text{HCO}_3^-$ 浓度增高的另一个可能因素是土壤活性碳酸钙含量较高或活性表面积较大;或者是碳酸镁含量较高。这些均有待进一步证实。

综上所述,石灰性土壤中铁的有效性受土壤pH值和无定形铁含量的影响较大。在有效铁水平中等的土壤上,植物发生缺铁失绿症经常是由于近根土壤溶液中 $\text{HCO}_3^-$ 离子浓度增大所致,而受可溶性磷水平和有机质的影响较小。铁在根际土壤中“活化”的程度,与植物种类和根系特性有关。

## 参 考 文 献

- [1] 中国土壤学会农业化学专业委员会编,土壤农业化学常规分析方法,科学出版社,1983。
- [2] 熊毅等编著,土壤胶体第二册:土壤胶体研究法,科学出版社,1985。
- [3] 邢光熹等,用穆斯堡补(Mössbauer)谱学方法研究 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 与胡敏酸的结合,科学通报,22期,1739—1731页,1986。
- [4] 余存祖,黄土区土壤铁的含量及其有效性,陕西农业科学,6期;26—28页,1982。
- [5] 朱其清,土壤中微量元素的供给及其与植物生长的关系,黄淮海平原区域治理技术体系研究(傅积平等编),110—121页,科学出版社,1987。
- [6] Wei-Ming Shi et al, Soil Science and Plant Nutrition, 34: 585-592, 1988.
- [7] Mengel K et al, Plant and Soil, 81: 333-344, 1984.