

我国某些旱地土壤中锌的形态及其有效性

韩凤祥

胡鸾堂 秦怀英 史瑞和

(中国科学院南京土壤研究所)

(南京农业大学)

摘 要

本文对我国19种旱地土壤中锌的形态及有效性进行了研究。结果表明：(1) 土壤全锌中有55—90%为残留矿物态，5—35%为氧化铁结合态，1.5—8.0%为有机态，而碳酸盐结合态和交换态分别为<5%和<2%，酸性、中性土壤及石灰性土壤在锌的形态分配上有明显的差异；(2) 土壤pH是影响交换态锌、松结有机态锌、紧结有机态锌、无定形铁结合态锌和晶形铁结合态锌含量的主要因子；(3) 土壤地球化学组分对锌的富集能力的顺序为：粘土矿物>氧化铁>有机质>氧化锰>碳酸盐。随着土壤pH增高，氧化铁对锌的富集能力逐渐增强；(4) 在自然土壤中，以交换态锌及松结有机态锌对有效锌的贡献最大。在石灰性土壤上，碳酸盐结合态锌也是有效锌的一个来源。

本文用经作者修正后的形态分级方法对我国部分旱地土壤中锌的形态分配状况及其有效性进行了研究。

一、材料与方 法

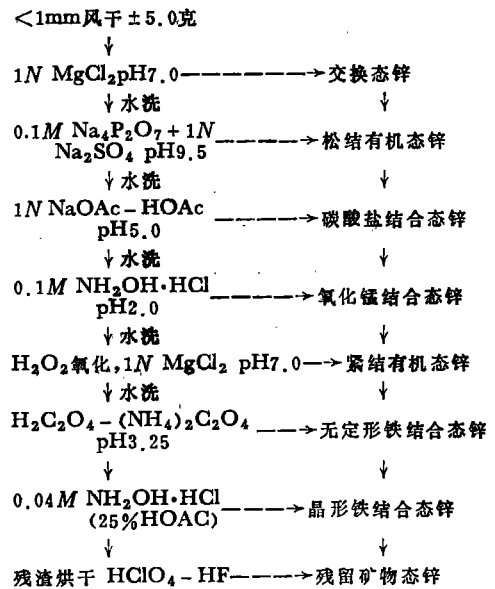
(一) 供试土壤

供试土壤采自海南、广东、江西、江苏安徽、北京和山东等省区，以及西北地区和新疆天山。土壤类型包括红色砖红壤（母质有玄武岩、花岗岩、浅海相沉积物）、赤红壤、红壤、黄棕壤（母质有下蜀黄土、玄武岩、石英闪长斑岩、紫红色砂岩）、棕壤、黄潮土（淤土与二合土）、砂姜黑土、黑色石灰土、褐土、草甸褐土、灰褐土、内陆盐土及灰漠土。其中13种为自然土壤，6种为农田土壤。它们的基本性状列于表1。

(二) 形态分级方法

用经作者修正后的蒋廷惠方法^①。

具体程序如下：



① 蒋廷惠，江苏省几种土壤中锌、铜、铁、锰的形态及有效性的研究，南京农业大学硕士论文，1985。

供试土壤基本性状

土壤序号	土壤名称	母质	采集地点	pH (H ₂ O)	有机质 (%)	无定形铁 Fe ppm	无定形锰 Mn ppm	游离铁 Fe%	游离锰 Mn, ppm	碳酸钙 CaCO ₃ %	有效钾		物理性粘 (%)
											0.1NHCl ppm	pH7.3 DTPA ppm	
1	砖红壤	浅海相沉积物	海南省临高	3.73	0.65	304	1.0	1.44	30	—	0.53	—	22.1
2	砖红壤	花岗岩	海南省热作所	4.00	0.95	617	116	1.88	149	—	1.10	—	33.5
3	砖红壤	玄武岩	海南省澄迈县	3.98	2.24	1270	147	10.56	637	—	1.30	—	84.9
4	赤红壤	花岗岩	广东省高州	3.74	0.92	1583	0	2.96	30	—	0.99	—	49.7
5	红壤	第四纪红土	江西进贤	4.01	0.76	1389	122	3.40	276	—	0.87	—	77.0
6	黄棕壤	石英闪长岩	江苏南京	4.89	1.36	1693	226	2.07	296	—	2.68	0.83	45.8
7	黄棕壤	晚更新世黄土	江苏南京	5.33	1.65	1804	295	1.54	392	—	5.79	1.28	53.4
8	黄棕壤	紫红色砂岩	江苏南京	6.54	1.92	994	420	1.58	446	—	4.37	1.65	49.0
9	黄棕壤	玄武岩	江苏六合	5.36	1.50	3147	552	1.93	736	—	4.64	0.95	54.8
10	棕壤	花岗岩	山东滕山	5.94	0.74	1325	580	1.28	680	—	8.34	1.29	37.6
11	棕壤	黄泛冲积物	江苏桐山	7.82	0.88	1637	413	1.30	473	14.73	—	0.34	92.9
12	二合土	黄泛冲积物	江苏桐山	7.75	0.70	856	216	0.81	263	9.81	—	0.52	46.1
13	砂姜黑土	黄土古河相沉积物	安徽宿县	7.20	0.76	488	208	0.48	227	0.10	—	0.53	60.1
14	黑色石灰土	石灰岩	江苏徐州	7.75	0.89	902	382	1.72	462	1.43	—	1.62	56.3
15	草甸褐土	风化砾积物	北京	7.70	1.32	2061	198	0.77	274	4.87	—	0.64	47.3
16	褐土	风化砾积物	北京	7.25	1.33	1003	262	0.97	314	0.10	—	0.53	39.5
17	内陆盐土	风化砾积物	新疆吐鲁番	8.20	—	837	110	0.51	197	2.07	—	0.80	—
18	灰漠土	风化砾积物	新疆	8.10	—	359	129	0.56	342	0.09	—	0.53	—
19	灰褐土	风化物	新疆天山	6.71	—	4859	591	1.18	643	0.09	—	0.27	—

表 1

二、结果与讨论

(一) 土壤中各种形态锌的含量及其影响因素

供试土壤各形态锌的含量列于表 2。由表 2 可见, 在供试的 19 个土样中, 全锌量低于 50 ppm 仅 4 个土样, 其余均在 50 ppm 以上, 个别超过 100 ppm。对大多数酸性土壤而言, 交换态含量较高, 而无定形铁结合态低; 对中性土壤而言, 则以紧结有机态及无定形铁结合态含量较高; 而石灰性土壤则以碳酸盐结合态、无定形铁结合态及松结有机态含量较高。但 19 个供试土壤的晶形铁结合态锌及残留态锌含量均较其它形态锌明显偏高, 其中残留态锌约占全锌量的 71—88%。

表 2 19 种旱地土壤各种形态锌的含量 (ppm)

土壤序号	土壤名称	全 锌	交换态锌	松结有机态锌	碳酸盐结合态锌	氧化锰结合态锌	紧结有机态锌	无定形铁结合态锌	晶形铁结合态锌	残留矿物态锌
1	砖红壤	17.58	0.32	0.03	—	0.21	0.25	0.03	1.23	15.11
2	砖红壤	57.58	0.45	0.21	—	0.23	0.53	0.44	4.64	57.07
3	砖红壤	155.40	0.41	0.37	—	0.32	1.01	0.90	19.05	150.59
4	赤红壤	14.22	0	0.18	—	0.09	0.15	0.08	0.71	11.47
5	红 壤	77.86	0.26	0.79	—	0.18	0.87	0.63	8.16	73.88
6	黄棕壤	112.18	0.76	1.33	—	1.71	5.46	1.19	26.99	81.07
7	黄棕壤	98.31	0.96	1.67	—	0.79	3.27	2.88	25.75	68.35
8	黄棕壤	109.41	0	2.21	—	0.90	2.50	1.47	13.95	87.49
9	黄棕壤	78.62	0.57	1.37	—	0.61	2.69	2.60	8.58	65.80
10	棕 壤	63.07	1.16	1.83	—	1.93	2.78	1.71	11.26	41.18
11	淤 土	106.84	n.d*	0.07	0.10	0.14	1.46	3.35	18.09	88.17
12	二合土	87.76	n.d	0.83	0.45	0.65	0.66	3.39	19.64	—
13	砂姜黑土	43.06	n.d	0.37	0.04	0.43	2.07	1.19	12.92	29.42
14	黑色石灰土	43.49	n.d	2.22	1.89	1.22	2.07	1.71	10.64	26.58
15	草甸褐土	83.30	n.d	1.09	0.62	1.34	2.05	3.44	14.70	74.55
16	褐 土	90.18	n.d	1.06	0	0.50	2.16	2.31	13.33	67.65
17	内陆盐土	77.88	n.d	1.33	0.55	0.93	0.08	5.03	16.08	—
18	灰漠土	94.34	n.d	0.63	0	0.86	0.74	1.57	18.20	62.73
19	灰褐土	105.02	n.d	5.40	1.07	1.08	4.47	4.24	6.92	90.18

* n. d. 未测出。

土壤中各种形态锌含量与土壤基本性状的回归方程列于表 3。

表 3 表明, 土壤 pH 与交换态锌含量呈负相关; 在中、酸性土壤上交换态锌与土壤中游离锰、铁、粘粒、晶形铁含量也呈负相关。这是由于它们对锌的固定作用而使交换态锌含量减少。

土壤 pH 也是影响松结有机态锌及紧结有机态锌含量的主要因子。在土壤 pH < 7 时, 松结有机态锌随着土壤 pH 上升而增加(相关系数为 0.967**), 紧结有机态锌的这种效应不明显(相关系数为 0.638*); 在土壤 pH > 7 时, 紧结有机态锌随着土壤 pH 增大而减少(相关系数为 -0.514)。这表明 pH < 7 时, 有机质对锌的络合能力随 pH 上升而增大。在低 pH 时, H⁺ 将与 Zn²⁺ 争夺腐殖质络合位, 而减少了对锌的络合。Stevenson 曾对此作过详细地研究^[2]。因此, 作者估计, 在 pH > 7 时, 由于 Ca²⁺, Mg²⁺ 与 Zn²⁺ 争夺有机络合位, 从而降低了有机络合锌的能力。

表 3

供试土壤各形态锌的含量(y)与土壤基本性状的最优回归方程

土 壤	中性及酸性土壤 (n=10)	供试的19种土壤 (n=19)
疏松有机态锌	$y = -2.65 + 7.65 \times 10^{-1}x_1$ $R^2 = 0.93$	$y = 4.41 \times 10^{-1} + 2.24 \times 10^{-3}x_3 - 0.13x_5$ $R^2 = 0.42$
氧化锰结合态锌	$y = -1.44 + 4.50 \times 10^{-1}x_1$ $R^2 = 0.48$	—
紧结有机态锌	$y = -3.16 + 1.07x_1$ $R^2 = 0.41$	—
无定形铁结合态锌	$y = -2.37 + 5.55 \times 10^{-1}x_1 + 6.57 \times 10^{-4}x_4$ $R^2 = 0.76$	$y = -2.53 + 5.57 \times 10^{-1}x_1 + 7.63 \times 10^{-4}x_4$ $R^2 = 0.71$
晶形铁结合态锌	$y = -1.85 + 1.76 \times 10^{-1}x_2$ $R^2 = 0.64$	$y = 0.23 - 1.12x_5 + 1.97 \times 10^{-1}x_2$ $R^2 = 0.68$

注：表中 x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 分别代表土壤 pH, 全锌含量(ppm), 游离氧化锰含量 (Mn ppm), 无定形氧化铁含量 (Fe ppm), 及晶形氧化铁含量 (Fe %)。

碳酸盐结合态锌的含量与pH、碳酸盐含量及粘粒无关。M. B. McBride(1980)认为, 碳酸钙固定重金属主要取决于它的粒度^[3]。我们认为, 碳酸盐结合态锌可能与土壤碳酸盐的存在状况有关。

在酸性及中性土壤中, 无定形铁结合态锌的含量主要受土壤 pH及无定形铁含量的影响, 其相关均达显著水准(相关系数分别为0.72*, 0.68*)。由浅海相及花岗岩发育的酸性土壤, 其无定形铁结合态锌的含量最低。在石灰性土壤上, 无定形铁的富集能力较强, 因而它与粘粒之间存在一定的竞争作用。

晶形铁结合态锌的含量与土壤全锌量很好的平行关系, 说明此形态锌是土壤全锌量的主要部分。在石灰性土壤中, 此形态锌与土壤碳酸钙含量有显著正相关(相关系数为0.84*)。

综上所述, 不难看出, 土壤各形态锌的含量主要取决于土壤的pH以及全锌量和各土壤中地球化学组分对锌的富集能力。

(二) 土壤各地球化学组分对锌的富集

有关供试土壤的各种形态锌的分配系数(指某结合态锌的含量占全锌量的百分数, 它通常被作为衡量锌的富集程度的指标)和变异系数列于表 4。从表 4 可以看出, 酸性土壤中各组分的分配系数以残留矿物 (88.38%) > 氧化铁 (8.78%) > 有机质 (1.64%) > 氧化锰 (0.54%) 递减; 中性土壤各组分的富集作用趋势与酸性土壤大体一致即残留矿物 (71.68%) > 氧化铁 (19.86%) > 有机质 (5.38%) > 氧化锰 (1.51%)。所不同的是, 除残留态外, 各组份的分配系

表 4

供试的19种土壤各形态锌的分配系数及变异系数

土 壤	酸性土壤		中性土壤		石 灰 性 土 壤	
	$\bar{x} \pm S_{\bar{x}}$	C.V.%	$\bar{x} \pm S_{\bar{x}}$	C.V.%	$\bar{x} \pm S_{\bar{x}}$	C.V.%
交换态锌	0.62 ± 0.74	>100	0.80 ± 0.65	81.3	—	—
疏松有机态锌	0.61 ± 0.55	89	1.86 ± 0.65	34.9	1.47 ± 1.43	99
碳酸盐结合态锌	—	—	—	—	0.87 ± 1.34	>100
氧化锰结合态锌	0.54 ± 0.45	82.7	1.51 ± 1.06	70.3	1.11 ± 0.76	68.5
紧结有机态锌	1.03 ± 0.34	33.5	3.52 ± 0.93	26.5	2.11 ± 1.66	78.6
无定形铁结合态锌	0.55 ± 0.23	41.4	2.19 ± 0.94	43.0	3.53 ± 1.41	40
晶形铁结合态锌	8.24 ± 2.32	28.1	17.67 ± 6.21	35.1	20.57 ± 4.10	10.9
残留矿物态锌	88.38 ± 1.56	1.76	71.68 ± 7.62	10.6	71.3 ± 8.85	12.4

数均明显高于酸性土壤；石灰性土壤中各组分的分配系数为：残留矿物(71.3%)>氧化铁(24.1%)>有机质(3.56%)>氧化锰(1.11%)>碳酸盐(0.87%)。

在自然状态下，石灰性土壤中碳酸盐结合态锌的含量所占的比例极低。从热力学上考虑，此形态锌是不稳定的。以碳酸锌为例，其溶解度几乎比土壤复合体态锌大 10^5 倍^[4]。因此，随着时间的推移，碳酸盐结合态锌不断地转化为较稳定的氧化铁结合态锌与残留矿物态锌。所以在所有形态中，这两态含量最高，而且变异系数小。

交换态锌、松结有机态锌、碳酸盐结合态锌以及氧化锰结合态锌含量因土壤类型而异的现象十分明显，其变异系数达70—80%以上。相反，紧结有机态锌、无定形铁结合态锌，晶形铁结合态锌及残留矿物态锌含量在同一类土壤中差异较小，但在3大类型间却表现出一定的规律性差异。

(三)自然土壤中锌各形态对有效锌的贡献

对于中、酸性土壤而言，对有效锌(0.1N HCl提取)贡献最大的是交换态锌与松结有机态锌，而氧化锰结合态锌与无定形铁结合态锌也有一定贡献。石灰性土壤中则以松结有机态锌与碳酸盐结合态锌贡献最大。

用多元逐步回归分析所得有效锌与各形态的最优化回归方程(表5)也同样表明，中、酸性土壤上交换态锌对有效锌的贡献大于松结有机态锌。在锌营养供应上，交换态锌对植物供

表5 自然土壤中有效锌含量(y)与各形态锌的最优回归方程

土壤类型	回 归 方 程	R ²	n
中酸性土壤	$y = -0.61 + 3.03x_6 + 2.21x_7$	0.86	10
石灰性土壤	$y = 3.02 \times 10^{-1} + 2.21 \times 10^{-1}x_7 + 3.93 \times 10^{-1}x_8$	0.92	8
所有供试土壤	$y = -0.56 + 4.14x_6 + 1.49x_7$	0.83	8

注：表中 x_6, x_7, x_8 分别表示交换态锌、松结有机态锌及碳酸盐结合态锌的含量(ppm)。

应较快，而松结有机态锌则起一定补给作用。松结有机态锌具有供给植物营养及降低重金属毒性的双重作用，当土壤中交换态锌含量下降时，松结有机态锌即提供锌源；当交换态锌含量高时，它又起着贮存库的作用，增加土壤重金属的环境容量，从而降低重金属的毒性。

参 考 文 献

- [1] 韩凤祥、胡雪堂、秦怀英，土壤有机结合态锌的分级及活性研究，南京农业大学学报，13(1)：68—74，1990。
- [2] Stevenson, F. J., Soil Science, 123: 10-17, 1977.
- [3] McBride, M. B., Soil Sci. Soc. Am. J., 44: 26-28, 1980.
- [4] J. J. 莫尔维特等著(中国农业科学院土肥所编译)，农业中的微量营养元素，农业出版社，36—38，1984。