

某些土壤中金属元素5个组分的研究

朱熾婉 沈壬水 钱钦文

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

测定了15个土类的 Zn, Fe, Ni, Mn, Cu, Co, V, Pb, Mo, Cr 的5个组分: 1. 交换态; 2. 碳酸盐态和部分专性吸附态; 3. 铁-锰氧化物结合态; 4. 有机物结合态; 5. 硅酸盐态。讨论了这些金属元素各5个组分的含量及其占全量的百分率与 pH、有机质含量之间的相关系数, 进而解释了植物表现出元素缺乏或中毒反应的某些土壤条件。

关于土壤金属元素5个组分的连续提取法, 我们已有介绍。为了研究土壤中金属元素不同存在状态的含量及其规律性, 我们用上述方法测定了31个土壤样品。这些样品分别属于6个土纲中的15个土类: (1) 铁铝土纲中的砖红壤, 红壤, 黄壤; (2) 淋溶土纲中的黄棕壤, 棕壤, 暗棕壤; (3) 半淋溶土纲中的褐土; (4) 钙层土纲中的黑钙土, 栗钙土, 棕钙土, 灰钙土; (5) 石膏盐层土纲中的灰漠土; (6) 半水成土纲中的黑土, 潮土, 砂姜黑土。上述土纲依据《中国土壤》的体系划分。供分析的各土类的样品数, 多的有7个, 少的只有1个。为了使样品更有代表性, 每个土类只取1个样品进行统计。参加统计的15个样品以B层土样为主, 少数是AB层土样, 只有1个样品是A层土样。B层一般更能反映地带性土类的特点。

有关10种金属元素全量之间的相关系数(r), 列于表1。虽然 Mo 的全量的系统误差较大, 但相关系数只与数据的相对大小有关, 所以 Mo 与其他元素之间的相关系数仍列于表1。以 $1-r$ 作为相应元素之间的距离, 用最短距离法得到了这10种金属元素的聚类图(图1)。从该图看出, 这些元素在其亲疏关系上划分为3类比较适宜: Ni, Co, Cr, Cu, Fe, V, Mn, Zn 为一类; Pb 单独为一类; Mo 单独为另一类。图1中 Pb 和 Mo 虽然有聚集形式, 但其距离较大(0.634), 或者说相关系数较小(0.366), 从而不宜划为一类。

表2列出了15个土类的10种金属元素各5个组分的统计结果。其中 Mo 的全量因系统误差较大^[1], 未列。Mo 的各组分占全量的百分率受系统误差的影响较小, 仍列于表2。该表及下文所称的金属元素的第1组是指交换态, 第2组是指碳酸盐态和部分专性吸附态, 第3组是指铁-锰氧化物结合态, 第4组是指有机物结合态, 第5组是指硅酸盐态。

表2所列元素的全量平均值, 与相应元素在世界土壤及中国土壤中的平均含量是基本一致的。Fe 的全量平均值高达3.57%(表2), 但其第1, 2组分占全量的百分率都是十分低的, 从而使 Fe 成为植物营养上的微量元素——第1组分平均含量只有 1.7mgkg^{-1} , 第2组分平均含量只有 15mgkg^{-1} 。

* 本文承邢光熹同志提出宝贵意见, 本所 蔡蔚祺、顾国安、吴志东、刘朝辉, 北京农大常月帆, 东北农大张艺同志提供部分标本, 一并致谢。

表1 15个土类有关金属元素全量之间的相关系数

	Zn	Fe	Ni	Mn	Cu	Co	V	Pb	Mo	Cr
Zn	1									
Fe	0.881***	1								
Ni	0.863***	0.931***	1							
Mn	0.714**	0.857***	0.904***	1						
Cu	0.826***	0.929***	0.977***	0.936***	1					
Co	0.875***	0.967***	0.987***	0.911***	0.970***	1				
V	0.774***	0.939***	0.838***	0.806***	0.885***	0.878***	1			
Pb	0.246	-0.039	0.058	-0.080	-0.039	0.049	-0.233	1		
Mo	0.251	0.207	0.255	0.351	0.271	0.247	0.200	0.366	1	
Cr	0.877***	0.926***	0.987***	0.876***	0.975***	0.969***	0.862***	-0.005	0.195	1

注: n=15, $r^*_{0.05} = 0.514$, $r^{**}_{0.01} = 0.641$, $r^{***}_{0.001} = 0.760$

从表2可见, Mn和Co的第3组分占全量的百分率平均值, 分别高达49.7%, 35.6%, 显著高于其余元素; Fe的第3组分占全量的百分率平均值虽然只有13.0%, 但因全量很高, 所以Fe的第3组分的平均含量仍高达 4634mgkg^{-1} 。按照彼列尔曼拟定的元素的地球化学分类, 在还原环境中可移动而在氧化环境中惰性的元素, 有Fe, Mn, Co 3种。从上述讨论可以认为, 我国南方酸性土壤在较干燥状况下淹水后形成的还原条件, 将会促进铁—锰氧化物结合态金属元素的释放, 特别是Fe, Mn, Co的第3组分将会更多地转化为对植物的可给状态, 过量的 Fe^{+2} , Mn^{+2} 甚至可能引起植物的毒害反应。

土壤pH与金属元素全量、金属元素各组分含量、各组分占全量的百分率的相关系数, 一起列于表3。铁铝土、淋溶土、钙层土金属营养元素各组分占其全量的平均百分率, 用图2

表2 15个土类有关金属元素全量及其5个组分的统计

项目	统计量	Zn	Fe	Ni	Mn	Cu	Co	V	Pb	Mo	Cr	
各组分占全量的百分率(%)	第1组	\bar{x}	0.275	0.0048	0.123	3.89	0.146	2.75	0.833	7.56	7.07	0.156
		s	0.524	0.0071	0.321	4.59	0.261	1.34	0.910	5.84	4.50	0.133
		CV	1.91	1.48	2.61	1.18	1.79	0.49	1.09	0.77	0.64	0.85
	第2组	\bar{x}	4.71	0.043	3.50	4.78	1.90	6.06	3.89	14.4	19.4	1.40
		s	3.40	0.048	2.93	6.44	1.61	7.14	3.39	17.6	23.6	1.55
		CV	0.72	1.11	0.84	1.35	0.85	1.18	0.87	1.22	1.22	1.11
	第3组	\bar{x}	18.5	13.0	19.0	49.7	13.0	35.6	10.9	23.0	11.4	7.67
		s	10.5	4.6	9.33	10.1	5.9	13.6	3.9	13.5	10.9	4.17
		CV	0.57	0.35	0.49	0.20	0.45	0.38	0.36	0.59	0.96	0.54
	第4组	\bar{x}	5.69	1.09	5.31	4.09	4.69	4.34	4.23	11.5	2.34	2.84
		s	3.30	0.519	2.64	2.78	2.09	2.99	3.02	5.74	3.45	1.66
		CV	0.58	0.48	0.50	0.68	0.45	0.69	0.71	0.50	1.47	0.58
	第5组	\bar{x}	70.9	85.9	72.1	37.6	80.2	51.2	80.2	43.6	59.7	87.9
		s	12.6	4.3	13.5	8.4	6.8	12.7	5.83	15.0	21.3	3.83
		CV	0.18	0.050	0.19	0.22	0.085	0.25	0.073	0.34	0.36	0.044
全量(mgkg^{-1})	\bar{x}	62.3	3.57×10^4	35.8	727	25.6	17.0	95.5	40.3	—	79.7	
	s	23.0	2.39×10^4	38.8	358	17.6	15.3	42.3	11.6	—	69.7	
	CV	0.37	0.67	1.08	0.49	0.69	0.90	0.44	0.29	—	0.87	

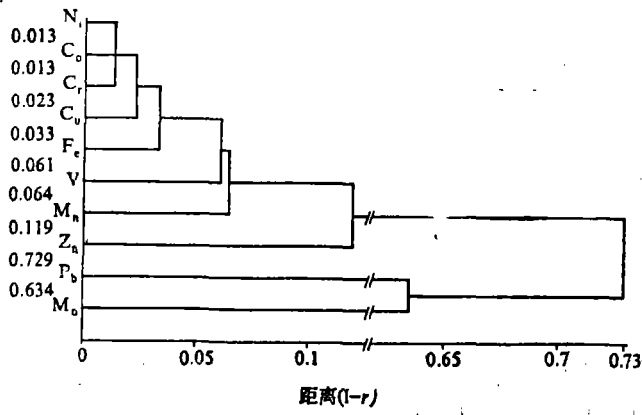


图1 土壤中10种金属元素的聚类图(按最短距离法)

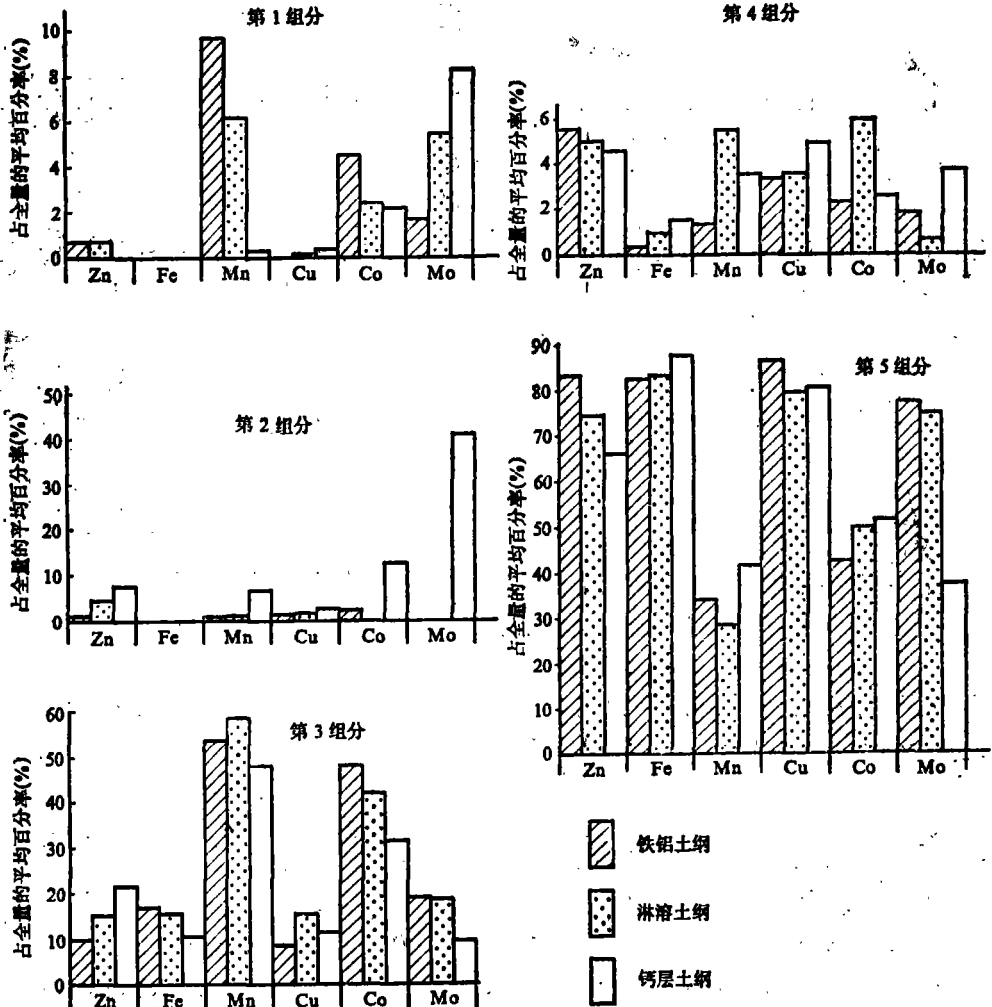


图2 铁铝土、淋溶土和钙层土中金属营养元素各组分占全量的平均百分率

表 3 土壤pH与金属元素全量、各组分占全量百分率的相关系数

项目	Zn	Fe	Ni	Mn	Cu	Co	V	Pb	Mo	Cr
第1组百分率	-0.595*	0.131	-0.188	-0.756**	0.282	-0.551*	-0.152	0.174	0.515*	0.307
第2组百分率	0.770***	-0.193	0.702**	0.551*	0.320	0.656**	0.404	0.616*	0.746**	0.668*
第3组百分率	0.596*	-0.429	0.927***	-0.445	0.397	-0.488	0.018	-0.671**	-0.514*	-0.762***
第4组百分率	0.038	0.792***	0.677**	0.142	0.351	0.103	-0.156	-0.361	0.388	-0.028
第5组百分率	-0.690**	0.361	-0.921***	0.480	-0.594*	0.186	-0.142	-0.050	-0.733**	0.559*
第1组含量	-0.625*	-0.195	-0.193	-0.866**	0.271	-0.507	-0.012	-0.031	0.754**	0.209
第2组含量	0.634*	-0.264	0.740**	0.568*	0.420	0.602*	0.544*	0.561*	0.717**	0.641**
第3组含量	0.297	-0.756**	0.720**	-0.394	0.063	-0.490	-0.387	-0.647**	-0.328	-0.543*
第4组含量	-0.304	0.340	0.395	0.053	-0.143	-0.367	-0.416	-0.354	0.399	-0.432
第5组含量	-0.739**	-0.580*	-0.471	-0.148	-0.409	-0.532*	-0.528*	-0.145	-0.511	-0.395
全量	-0.442	-0.614*	-0.407	-0.298	-0.361	-0.492	-0.505	-0.070	0.339	-0.412

注: $n=15$, $r_{0.05}^* = 0.514$, $r_{0.01}^{**} = 0.641$, $r_{0.001}^{***} = 0.760$

表 4 土壤有机质含量与金属元素全量、各组分占全量百分率的相关系数

项目	Zn	Fe	Ni	Mn	Cu	Co	V	Pb	Mo	Cr
第1组百分率	0.098	0.062	-0.001	0.268	0.284	0.391	-0.150	0.071	-0.128	-0.159
第2组百分率	-0.217	-0.268	-0.033	-0.033	-0.016	0.147	-0.042	0.076	0.091	0.079
第3组百分率	-0.225	-0.368	-0.160	-0.118	-0.584*	0.106	0.380	0.192	0.032	0.085
第4组百分率	0.058	0.091	-0.042	-0.071	0.374	-0.325	0.397	-0.033	-0.215	0.411
第5组百分率	0.227	0.383	0.126	0.045	0.379	-0.161	-0.413	-0.277	-0.055	-0.297
第1组含量	0.168	0.164	-0.006	0.509	0.321	0.560*	-0.123	0.093	0.018	-0.127
第2组含量	-0.248	-0.103	0.032	0.037	0.091	0.240	0.045	0.062	0.069	0.135
第3组含量	-0.129	0.224	0.121	0.322	-0.070	0.502	0.623*	0.281	0.199	0.473
第4组含量	0.306	0.211	0.203	-0.091	0.667**	0.162	0.528*	0.180	-0.056	0.562*
第5组含量	0.485	0.544*	0.523*	0.455	0.543*	0.538*	0.490	0.197	0.560*	0.489
全量	0.420	0.523*	-0.534*	0.433	0.521*	0.548*	0.558*	0.325	0.404	0.497

注: $n=15$, $r_{0.05}^* = 0.514$, $r_{0.01}^{**} = 0.641$, $r_{0.001}^{***} = 0.760$

表示。半水成土的地带性较弱，元素各组分含量及其占全量的百分率的离散程度较大，所以没有列入图2。我们从表3和图2可以引出如下分析：

(1) 除Fe外，其余金属元素的全量与pH的相关性都是不显著的。这种情况，是由于元素全量主要决定于母质类型，pH主要决定于土壤类型，而地带性土类在一般情况下与其母质类型无关。Fe的全量与pH呈显著负相关，是南方酸性土壤进行脱硅富铁铝化的结果。

(2) 无论在铁铝土、淋溶土和钙层土中，Fe的第1，2组分占其全量的百分率都是很小的(图2)。Fe的第1，2组分含量及其占全量的百分率与pH的相关系数，也都是很小的(表3)。因此，植物缺Fe通常发生在石灰性土壤上的事实，不能用Fe的第1，2组分的数量变化来解释。Fe的第3组分含量与pH呈显著负相关(表3)；pH较高的钙层土中Fe的第3组分占全量的百分率，显著小于pH较低的铁铝土和淋溶土中的相应数值(图2)。因此，钙层土Fe的第3组分含量通常也少于铁铝土和淋溶土中的相应含量。钙层土环境比较干旱，经常处于氧化状况，从而使本来就较少的Fe的第3组分更难转化为植物可利用的低价态。

(3) Zn, Mn, Co的第1组分占全量的百分率与pH呈显著负相关，Zn, Mn的第1组分含量与pH也呈显著负相关，Co的第1组分含量与pH的负相关接近显著水平。这说明，交换态的Zn, Mn, Co随pH升高而减少，随pH下降而增加。因此，植物缺Zn, 缺Mn, 牧草和牛羊缺Co, 通常在pH较高的钙层土地区出现，而植物的Mn中毒通常与铁铝土等酸性土壤有关。

(4) Mo的第1组分含量及其占全量的百分率，都与pH呈显著正相关。这说明，交换态Mo随pH升高而增加，因而Mo对植物的可给性也随pH升高而增加，植物缺Mo通常发生在酸性土壤地区。

(5) 除Fe外，其余9种元素的第2组分含量及其占全量的百分率，都与pH呈正相关；而且Zn, Ni, Mn, Co, Pb, Mo, Cr的第2组分含量及其占全量的百分率，V的第2组分含量，都与pH达到了显著正相关。pH较高的钙层土存在着较高量的碳酸盐，有利于第2组分的形成。因此，元素的第2组分——碳酸盐态和部分专性吸附态，通常在钙层土中较多，而在铁铝土、淋溶土等酸性土壤中较少。第2组分对植物的可给性，显著低于第1组分，但并不是完全不能利用的。

(6) Zn, Ni的第3组分占全量的百分率，Ni的第3组分含量，都与pH呈显著正相关；而Pb, Mo, Cr的第3组分占全量的百分率，Pb, Cr的第3组分含量，都与pH呈显著负相关。这说明，Zn特别是Ni的第3组分——铁—锰氧化物结合态，通常在钙层土中较多，在铁铝土等酸性土壤中较少；而Mo特别是Pb, Cr的铁—锰氧化物结合态，通常在钙层土中较少，在铁铝土等酸性土壤中较多。如促成土壤的还原条件，将有助于铁—锰氧化物结合态元素的释放。

上述讨论说明，土壤中有关金属元素某些组分的含量及其占全量的百分率，与土壤pH及土壤类型具有规律性关系，从而可以解释元素对植物的可给程度以及植物表现出元素缺乏或中毒反应的某些条件。这些规律性，难以由元素全量得到解释。

土壤有机质含量与金属元素全量、各组分含量、各组分占全量百分率的相关系数，一起列于表4。从表4可以看出：

(1) 各种金属元素的全量都与有机质含量呈正相关，而且Fe, Ni, Cu, Co, V的全量与有机质含量达到了显著正相关。这说明，有机质对金属元素的吸持、螯合，是土壤中金属元素全量增加的重要因素。

(2) Cu 的铁—锰氧化物结合态占全量的百分率与有机质含量呈显著负相关；除此之外，各种金属元素的各个组分占全量的百分率与有机质含量的相关性，都是很不显著的。这说明，有机质含量的变化，一般不会影响金属元素各组分之间的相对比例，即各组分占全量的比例一般与有机质含量的大小没有密切关系。

(3) 金属元素各组分的含量与有机质含量的相关系数的代数值，一般显著大于金属元素各组分占全量百分率与有机质含量的相关系数的代数值(前者只有 5 个略小于后者，二者仅相差 0.005—0.031，这 5 个是 Ni 的第 1 组分，Zn, Pb 和 Mo 的第 2 组分，Mn 的第 4 组分)。上述现象，是由于金属元素各组分的含量是元素全量与各相应组分占全量的百分率之积，而各种金属元素的全量都与有机质含量呈正相关。

(4) 在金属元素各组分的含量与有机质含量之间的 50 个相关系数中，有 41 个呈正相关，其中 10 个达到了显著正相关；只有 9 个呈负相关，而且都不显著。这与第(2) 点相比较，说明了金属元素各组分的含量与有机质含量的相关性，一般比元素各组分占全量百分率与有机质含量的相关性更为密切。元素全量与有机质含量呈正相关，是形成上述现象的重要原因。

本文表明，金属元素的 5 个组分所能提供的有意义的信息，远比元素全量提供的信息更为丰富。(参考文献略)

(上接第 92 页)

80% 诸处理，冬前茎蘖的有效率很高，10 月 19 日(1989 年)和 10 月 23 日(1991 年)播种的有效率在 76—97% 之间，10 月 30 日(1990 年)和 10 月 28 日—11 月 7 日(1991 年)播种的达 127—172%，后者表示由于苗期营养充足可使冬前未露出地面的分蘖芽滋育成穗。在重施基肥和早施苗肥的处理，冬前幼穗分化发育充实，每穗小穗数的有效率高，每穗平均粒数明显地高于对照，穗间的变异系数下降。

通过方差分析，1989—1990 年施基肥(N7) + 苗肥(N 3.5)处理比对照增产 147%，在拔节初期再追施 N 肥(4.5)的处理比未施拔节肥的再增产 9.2%，达到显著水平。植株分析结果表明，基肥 + 苗肥的利用率为 51.5%，拔节肥为 44.9%，其它两个拔节期施肥处理的利用率分别为 28.2% 和 23.6%。这些结果说明重施基肥和苗肥对“安农 8455”的高产作用非常重要。1990—1991 年的产量因当年雨水灾害而较低，单施腊肥(4.5kg)的处理比对照增产 27%，施基肥(15kg)，或基肥(10.5kg) + 拔节肥(4.5kg)的处理比对照增产 58—66%，均达到显著水平。1991—1992 年的产量分析，主处理播期之间差异不显著，副处理 N 用量间差异显著，每亩 17.5kgN 处理平均 429kg 与 20.0kgN 处理 444kg 差异不显著，但显著高于 15.0kgN 处理的 408kg，这些结果说明“安农 8455”冬小麦需肥量很大，每亩纯 N 17.5kg 的经济效益比 20.0kg 的高。