

# 几种土壤组分对原有土壤中 锌的富集能力的研究\*

韩凤祥

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

胡霁堂 秦怀英 史瑞和

(南京农业大学)

## 摘 要

本文研究了我国部分自然土壤中氧化铁、氧化锰及有机质三种组分对原有土壤中锌的富集能力。并比较了不同土壤类型中各组分对锌的富集能力,探讨了土壤环境条件主要为pH对组分富集能力的影响。结果表明,土壤中这三种组分其单位含量对锌的富集能力为:氧化锰>氧化铁>有机质;三种组分对锌的富集能力在土壤间的变化以氧化铁最为明显,其顺序为石灰性土壤>中性土壤>酸性土壤;土壤pH对土壤氧化铁富集锌能力的影响也很明显。氧化铁对锌的富集分配比例为:酸性土壤<5,中性土壤5—15,石灰性土壤≥15,各土壤组分对锌的富集容量次序为:氧化铁>有机质>氧化锰,氧化铁中,晶形铁>无定形铁。

随着工农业生产的发展,越来越多的重金属进入到土壤环境。土壤学者已就纯的粘土矿物、氧化物、腐殖质、碳酸盐等吸附,富集锌等微量元素的作用进行过广泛的研究<sup>[1]</sup>。由于土壤中各种矿物、氧化物和有机质相互间形成复杂的有机无机复合体,这就使得土壤中各种组分对锌等微量元素的吸附固定较纯矿物、氧化物及有机质的吸附,固定复杂得多。

目前,研究土壤中实际存在的各组分对锌等微量元素的富集作用的方法为形态分级方法<sup>[2]</sup>。即利用相应的土壤组份的较专一的提取剂逐步连续提取,计算。由于是通过化学提取的方法,难免有形态间一定程度的交叉与提取的不够完全。尽管这样,这对于了解土壤中实际存在的各组分对锌的富集、固定状况,锌在各主要土壤组分间的分配,以及探讨各形态的有效性仍有很大意义。

本文试图对我国几种主要类型土壤中氧化铁、氧化锰及有机质三种组分富集锌的作用进行探讨,为进一步揭示土壤供锌能力的差异及其土壤化学因素,以及不同地区锌的污染治理提供科学资料。

## 一、材料与方 法

### (一) 材 料

\* 本课题由国家自然科学基金资助;全文经罗家贤副研究员审阅、修正,特此致谢。

表 1 供试土壤的某些基本性状及采集地点  
Table 1 Some properties and sample location of soils

地点 Location	土壤 Soil	母质 Parent material	pH	有机质 O.M. (g.kg <sup>-1</sup> )	无定形铁 Amor. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe.mg.kg <sup>-1</sup> )	无定形锰 Amor. MnO <sub>2</sub> (Mn.mg.kg <sup>-1</sup> )	游离态铁 Free iron (Fe.g.kg <sup>-1</sup> )	游离锰 Free MnO <sub>2</sub> (Mnmg.kg <sup>-1</sup> )	晶形铁 Crystal Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe.g.kg <sup>-1</sup> )	全锌 Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )	碳酸钙 CaCO <sub>3</sub> (g.kg <sup>-1</sup> )
海南省临高县	砖红壤	浅海相沉积物	3.73	6.5	304	1.08	14.4	30	14.1	17.75	/
海南省儋县	砖红壤	花岗岩	4.00	9.5	615	116	18.8	149	18.2	57.58	/
海南省澄迈县	砖红壤	玄武岩	3.93	22.4	1270	147	105.5	637	104.3	155.41	/
广东省湛江高州县	赤红壤	花岗岩	3.74	9.2	1583	0	29.6	30.9	28.6	14.22	/
江西省进贤县	红壤	第四纪红粘土	4.01	7.6	1389	122	34.0	276	32.6	77.86	/
江苏省南京	黄棕壤	石英闪长斑岩	4.89	13.6	1693	226	20.7	296	19.0	112.18	/
江苏省南京	黄棕壤	Q <sub>3</sub> 下蜀黄土	5.33	16.5	1804	295	15.4	392	13.6	98.31	/
江苏省南京	黄棕壤	紫红色砂岩	6.54	19.2	994	423	15.7	446	14.0	109.41	/
江苏省六合县	黄棕壤	玄武岩	5.36	15.0	3147	552	19.2	736	16.1	78.62	/
山东省滕山县	棕壤	花岗岩	5.94	7.4	1352	580	12.8	680	11.5	63.07	/
江苏省铜山县	淤土	黄泛冲积物	7.82	8.8	1637	413	13.1	473	11.4	106.84	147.3
江苏省铜山县	二合土	黄泛冲积物	7.75	7.0	957	216	8.1	263	7.2	87.76	98.1
安徽省宿县	砂姜黑土	黄土性古河相	7.20	7.6	488	208	4.7	227	4.2	43.06	1.0
江苏省徐州	黑色石灰土	石灰岩	7.75	8.9	902	382	17.1	462	16.2	43.49	14.3
北京	草甸褐土	风化残积物	7.71	13.2	2061	198	7.2	274	5.6	83.30	48.7
北京	褐土	风化残积物	7.21	13.3	1003	262	9.6	314	8.6	90.18	1.0
新疆吐鲁番	内陆盐土	风化残积物	8.20	/	837	110	5.2	197	4.2	77.88	20.7
新疆草原	灰漠土	风化残积物	8.10	/	359	129	5.5	342	5.2	94.34	0.9

共采集了 18 种主要土壤,包括酸性土壤、中性土壤和石灰性土壤三大类型。土壤的采集地点、母质及某些性状见表 1。

## (二) 方法

土壤组分对锌的富集作用采用形态分级方法,见参考文献[4]。其形态分为: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、晶形铁结合态锌及残留矿物态<sup>1)</sup>。这些不同形态分析方法见文献[2]及[3]。

关于土壤中锌的形态分配规律及影响因子,这里不作讨论,作者另有文章介绍<sup>2)</sup>。本文主要讨论利用形态分级方法来研究三种土壤组分对锌的富集、固定作用。

# 二、结果与讨论

## (一) 几种土壤组分对锌的富集能力

土壤组分对锌的富集能力用单位量的土壤组分富集锌量占全锌量的百分数,即富集分配比例表示。

土壤中氧化铁、氧化锰、有机质对锌的富集分配比例见表 2。由表可见,它们在酸性土壤、中性土壤及石灰性土壤上对锌的富集能力大致顺序为:氧化锰>氧化铁>有机质,但在某些石灰性土壤上,氧化铁对锌的富集分配比例大于氧化锰,这主要是由于土壤 pH 对组分富集能力的影响。此外,土壤中无定形铁对锌的富集能力大于晶形铁。

表 4 可见,三种土壤组分对锌的富集分配比例在酸性、中性及石灰性土壤间有一致的变化趋势。氧化铁组分的这种变化尤为明显:石灰性土壤(富集分配比例  $\geq 15$ ) > 中性土壤(富集分配比例为 5—15) > 酸性土壤(富集分配比例  $\leq 5$ )。作者认为这主要是由于土壤 pH 对氧化铁富集锌的能力影响很大之故。这在后面还要加以讨论。

氧化锰对锌的富集能力在三大类型土壤间差异不如氧化铁那样显著,而且土壤间差异很大(表 2)。作者认为这可能与土壤中氧化锰的含量、存在形态有关。土壤中氧化锰及其水化物的含量很低,与氧化铁相比,相差达 1—2 个数量级;由于锰有 2、3 及 4 价的变化,大多数情况下以氧化物及其水化物形态存在,锰的氧化物的价态变化较氧化铁更为复杂,此外,氧化铁矿物约为 6—8 种,而氧化锰矿物达 33—36 种;氧化锰在价态变化中与氧化铁相比,Eh 和 pH 对锰的溶解度的限制较少<sup>3)</sup>。

土壤有机质组分对锌的富集能力在酸性土壤与中性土壤间差异明显,而中性土壤与石灰性土壤间并无很大差异。pH 过高,或过低往往导致  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  及  $\text{H}^{+}$  竞争有机络合位。

## (二) 土壤 pH 对三种土壤组分富集锌能力的影响

表 3 可见,氧化铁、氧化锰、有机质三大活性组分中,土壤氧化铁(包括无定形铁与晶形铁)对锌的富集能力受土壤 pH 影响最显著( $p < 0.05$  水准)。随着土壤 pH 上升,氧化铁对锌的富集能力明显增大。这与 G. W. Bruemmer<sup>[5]</sup> 研究结果一致,他指出针铁矿从 pH5.0 增加到 7.0 时,其对锌、镉、镍的吸附量从 0 增加到 100%。起初是一快速吸附,紧

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

2) 韩凤祥等,我国某些土壤中锌的形态及活性,《土壤》,待发表。

表 2 土壤有关组对原有土壤中锌的富集分配比例 (EDR) 和富集量 (EC) 和富集量 (EC) 和富集量 (EC)

土壤 Soil	母质 Parent material	组 分 (Components)											
		有机质 Organic material		氧化锰 Total MnO <sub>2</sub>		无定形铁 Amor. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		晶形铁 Crystal Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		氧化铁(总) Total Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
		富集分配比例 EDR	富集量 EC (mg.kg <sup>-1</sup> )	富集分配比例 EDR	富集量 EC (mg.kg <sup>-1</sup> )	富集分配比例 EDR	富集量 EC (mg.kg <sup>-1</sup> )	富集分配比例 EDR	富集量 EC (mg.kg <sup>-1</sup> )	富集分配比例 EDR	富集量 EC (mg.kg <sup>-1</sup> )	富集分配比例 EDR	富集量 EC (mg.kg <sup>-1</sup> )
砖红壤	浅海相沉积物	2.51	0.28	418	0.21	5.60	0.03	5.10	1.23	5.10	1.26		
砖红壤	花岗岩	1.22	0.74	23.40	0.23	11.20	0.44	4.00	4.64	4.25	5.08		
砖红壤	玄武岩	0.35	1.38	3.00	0.32	4.10	0.90	1.10	19.95	1.14	20.85		
赤红壤	花岗岩	2.90	0.34	226.5	0.09	3.98	0.08	2.00	0.71	2.10	0.79		
红壤	第四纪红粘土	2.58	1.66	7.60	0.18	5.30	0.63	2.90	8.16	3.04	8.79		
酸性土壤	$\bar{X} \pm \delta \bar{X}$	1.91 ± 1.08		19.69 ± 15.3						3.13 ± 1.59			
黄棕壤	石英闪长斑岩	4.21	6.79	48.70	1.71	5.90	1.19	11.90	26.99	11.47	28.18		
黄棕壤	下蜀黄土	2.89	4.94	19.40	0.79	15.40	2.88	18.20	25.75	17.90	28.63		
黄棕壤	紫红色砂岩	2.27	4.71	18.60	0.90	13.70	1.47	8.70	13.95	9.03	15.42		
黄棕壤	玄武岩	3.27	4.06	9.90	0.61	9.90	2.60	6.38	8.58	6.96	11.18		
棕壤	花岗岩	9.69	4.59	44.40	1.93	20.20	1.71	15.30	11.26	15.79	12.97		
中性土壤	$\bar{X} \pm \delta \bar{X}$	4.47 ± 3.00		28.20 ± 17.2						12.23 ± 4.57			
淤土	黄泛冲积物	1.56	1.53	2.70	0.14	18.40	3.35	14.20	18.09	14.58	21.44		
二合土	黄泛冲积物	2.43	1.49	23.10	0.65	45.10	3.39	30.90	19.64	32.42	23.03		
砂姜黑土	古河相沉积物	6.92	2.44	41.10	0.43	52.50	1.19	65.10	12.92	63.84	14.11		
黑色石灰土	石灰岩	10.38	4.28	57.10	1.22	40.90	1.71	14.10	10.64	15.55	12.35		
草甸褐土	风化残积物	2.86	3.14	58.80	1.34	20.0	3.44	31.20	14.70	28.21	18.14		
内陆盐土	风化残积物	/	1.42	61.00	0.93	77.20	5.03	43.20	16.08	52.95	21.11		
灰漠土	风化残积物	/	1.37	29.80	0.86	51.50	1.57	41.22	18.20	41.89	19.77		
褐土	风化残积物	2.78	3.22	18.50	0.50	26.40	2.31	17.60	13.33	18.54	15.64		
石灰性土壤	$\bar{X} \pm \delta \bar{X}$	4.83 ± 3.73		37.56 ± 23.19						30.92 ± 19.98			

表 3 土壤有关组分对锌的富集分配比例与 pH 的相关分析

Table 3 Correlation between EDR of Zn in soil components and pH

组 分 Component	中、酸性土壤 Neutral-acid soil	供试全部土壤 All tested soils
疏松有机态部分	0.60* (n = 10)	0.37 (n = 15)
紧结有机态部分	0.45 (n = 10)	0.34 (n = 18)
有机质(总)	0.49 (n = 10)	0.38 (n = 18)
氧化铁(总)	0.71* (n = 10)	0.72** (n = 18)
无定形铁	0.77** (n = 10)	0.79** (n = 18)
晶形铁	0.68* (n = 10)	0.71** (n = 18)

\* 指达 5% 的显著水准。

\*\* 指达 1% 的极显著水准。

接着是十分缓慢的反应,并认为绝大部分吸附的金属已经透入到针铁矿的颗粒内。

作者以氧化铁为例,进行了最优化回归分析,在研究的基本性状中,土壤 pH 对氧化铁富集能力影响最大。氧化铁对锌的富集分配比例(y)与 pH、有机质含量、无定形铁含量、晶形铁含量、游离锰含量、粘粒含量、全锌及碳酸盐含量 8 个基本性状的最优化回归方程为:

$$y = -20.80 + 6.24 \times \text{pH}, r = 0.64^{**} (n = 19)$$

经显著性检验达极显著水平 ( $t^{**} = 3.43$ ,  $t_{0.01} = 2.90$ )。由此,可从土壤 pH 的大小估计出一些地带性土壤中氧化铁富集锌的能力。

### (三) 土壤组分对锌的富集能力与富集容量的区别

土壤组分对锌的富集容量与富集能力是有区别的(表 2)。组分的富集能力是指单位量的组分的富集作用。它不受土壤中组分含量的影响,仅取决于组分本身性质及土壤条件;而富集容量同时受单位组分的富集能力及土壤中组分含量的影响,它表示该组分在某一特定土壤中实际所起的富集作用的大小。对于特定土壤或负荷水平下,富集容量可用分配系数表示。

$$\text{分配系数} = (\text{组分对锌的富集量} / \text{全锌量}) \times 100$$

$$\text{富集分配比例} = (\text{分配系数} / \text{组分含量}) \times 100$$

表 4 可以看出,单位组分的氧化铁的富集能力小于氧化锰(从富集分配比例可见),但由于土壤中氧化铁的含量远远高于氧化锰(表 1),所以实际上氧化铁对锌的富集容量大于氧化锰(表 2)。单位量的无定形铁的富集能力大于晶形铁,但是由于土壤中一方面无定形铁含量低,另一方面在长期平衡的自然土壤中,无定形铁随土壤条件向更稳定的晶形铁转化,所以在这种土壤体系中,晶形铁的富集容量大于无定形铁。

石灰性土壤中游离铁含量最低,但由于较高 pH 的土壤环境,氧化铁有很高的富集活

表4 三种类型土壤有关组分对锌富集分配比例与分配系数比较  
 Table 4 Comparison between EDR and distribution coefficient (DC)  
 of zinc in components of 3 types of soils

组 分 Component	项 目 Item	酸性土壤 Acid soil	中性土壤 Neutral soil	石灰性土壤 Calcareous soil
有 机 质 Organic material	分配系数	1.64	5.38	3.58
	富集分配比例	1.91	4.47	4.83
氧化锰 MnO <sub>2</sub>	分配系数	0.54	1.51	1.11
	富集分配比例	19.69	28.20	37.56
氧化铁 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (total)	分配系数	8.79	19.67	24.10
	富集分配比例	3.13	12.23	30.92
无定形铁 Amor. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	分配系数	0.55	2.19	3.53
	富集分配比例	6.04	13.02	41.50
晶形铁 Cox. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	分配系数	8.24	17.67	20.57
	富集分配比例	3.02	12.10	32.83

性,即富集能力很大,所以其富集容量也大。三大类土壤中,游离铁含量为:酸性土壤 > 中性土壤 > 石灰性土壤(表1),而氧化铁组分富集锌量为:石灰性土壤 > 中性土壤 > 酸性土壤(见表2),这正是由于土壤 pH 环境影响其富集能力所致。

### 参 考 文 献

- [1] 熊致主编,1983:土壤胶体(第一册)。174—180页,237—245页,科学出版社。
- [2] 韩凤祥、胡鸾堂、秦怀英,1990:土壤有机结合态锌的分级及活性研究。南京农业大学学报,第13卷1期,68—74页。
- [3] 韩凤祥、胡鸾堂、秦怀英,1989:土壤痕迹元素形态分级方法的研究。农业环境保护,第8卷5期。
- [4] Tessler, et al. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem., 51(7):844-851.
- [5] Brummer, G.W. et al. 1986; Diffusion of heavy metals into geothize particles. Xiff. Congress of the International Society of Soil Science Extended Informative Summaries. 225.

## ENRICHMENT CAPABILITY OF NATIVE ZINC BY SOME COMPONENTS OF SOILS IN CHINA

Han Fengxiang

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing, 210008)

Hu Aitang, Qin Huaiying and Shi Ruihe

(Nanjing Agricultural University)

### Summary

The enrichment capability of native zinc by iron oxide, manganese oxide and organic

matter in 18 soils of the eastern China were studied with the sequential extraction fractionation procedure. Soils used include 5 acid soils, 5 neutral soils and 8 calcareous soils which are derived from 11 kinds of parent materials from south to north in China.

The enrichment capability of native zinc by per unit soil components is different from enrichment capacity of soil components, and a comparative study of them were conducted.

The enrichment capability of native zinc by per unit components may be expressed as enrichment distribution ratio (EDR) and enrichment capacity as distribution coefficient (DC):

$$\text{EDR} = (\text{enrichment capacity}/\text{total zinc}/\text{amount of component}) \times 100,$$

$$\text{DC} = (\text{enrichment capacity}/\text{total zinc}) \times 100,$$

EDR of various components in soils of the eastern China is, in general, as follows: manganese oxide > iron oxide > organic matter and amorphorous iron oxide > crystalline iron oxide, being in the same order as the enrichment capability of per unit of these components. In addition, there is the same tendency for enrichment capability of per unit of these components from acid soils to calcareous soils, i.e., calcareous soils > neutral soils > acid soils. This shows that enrichment capability of per unit of components is related with their properties and increases with soil pH.

The distribution of EDR of soil components is characterized by somewhat geography distribution especially for iron oxide. From south to north in the eastern China, the EDR of iron oxide increases. It is  $\leq 5$  in acid soils, 5—15 in neutral soils and  $\geq 15$  in calcareous soils. Geography distribution is related with the effect of soil pH on the enrichment capability of zinc in soil. The optimum regression equation of EDR of iron oxide ( $y$ ) with 8 soil properties ( $x$ ) is that:  $y = -20.80 + 6.26\text{pH}$  ( $r = 0.64^{**}$ ,  $n = 18$ ). Soil pH is one of the most important factors controlling the enrichment capability especially for iron oxide.

But the enrichment capacity of native zinc by various soil components as DC is in the following order: iron oxide > organic matter > manganese oxide and Cox. iron oxide > Amor. iron oxide. This shows that although the enrichment capability of per unit of manganese oxide is more than that of iron oxide, the enrichment capacity of iron oxide is more than that of manganese oxide because of more iron oxide in soil. The same as Amor. iron oxide and Cox. iron oxide. On the other hand, this relates with the transformation of amorphorous iron oxide Zn into crystalline iron oxide Zn with the elapsing of time.

The enrichment capacity of iron oxide in different soils is as follows: calcareous soils > neutral soils > acid soils.

And it is obvious that the enrichment capacity of soil components depends not only on the enrichment capability of per unit of soil components, but also on the components amount in soil.