

土壤中锌的形态分布及其影响因素*

蒋廷惠 胡霁堂 秦怀英

(南京农业大学, 210014)

摘 要

本文用作者修改的形态提取方法研究了江苏省几种土壤中锌的形态。结果表明, 土壤中的锌大部分以硅铝酸盐矿物态和氧化铁结合态形式存在。锌在土壤中的形态分布随土壤 pH、有机质含量等因素不同而异。不同形态之间存在平衡关系。

关键词 土壤锌形态, 土壤性质, 相关性

一、引 言

用化学连续提取法区分土壤中微量元素的形态已受到土壤和环境科学工作者的广泛关注^[1]。其特点是用化学的选择溶解技术将土壤中的微量元素按结合状态分别提取出来。这为深入研究土壤中微量元素的化学行为提供了重要手段, 推动了微量元素土壤化学研究的进展。然而, 不同的研究者虽采用的形态区分内容基本相同, 但在提取剂及某些形态的提取顺序上存在较大差别, 给研究结果的比较带来麻烦。为了完善微量元素形态提取方法, 我们自 1983 年起进行了方法学探索, 修改完善了形态提取方法。在此基础上研究了重金属污染土壤和非污染土壤中微量元素的形态分布状况。本文报道江苏省几种土壤中锌的形态分布结果, 探讨影响土壤锌形态分布的因素。

二、材料与方 法

在江苏省 6 个点采集土壤表层(0—15cm) 和剖面样品 23 个。用 0.01mol/L CaCl₂ 溶液按 1:1 土液比制成悬液, 电位法测 pH; 重铬酸钾外加热法测有机质含量; 气量法测 CaCO₃ 含量; 吸管法测粘粒含量^[1]。土壤基本性状见表 1。

土壤中锌形态提取采用作者修改的方法^[1]。各形态及符号表示为: 交换态=EX, 碳酸盐结合态=CAB, 氧化锰结合态=OMn, 有机结合态=OM, 无定形氧化铁结合态=AOF_e, 晶形氧化铁结合态=COF_e, 硅铝酸盐矿物态=MIN。

三、结果与讨论

供试土壤中锌的形态测定结果见表 2。可见土壤中的锌 90% 以上以硅铝酸盐矿物态

* 国家自然科学基金资助项目。

表 1 土壤基本理化性状

Table 1 Some physical and chemical properties of the soil samples tested

上样名称 Soil sample		母质类型 Parent material	采样地点 Locality	土样编号 Sample No.	CaCO ₃ (g/kg soil)	pH	有机质 O.M. (g/kg)	<0.005mm 粘粒 Clay (g/kg)
黄潮土	砂土	黄河冲积物	徐州丰县	1	78.0	8.38	9.4	132.3
	粘土			2	125.0	8.29	14.0	585.3
	两合土 0—15			3	86.4	8.25	13.5	207.6
	16—30			4	91.9	8.35	8.8	244.6
	31—50			5	81.5	8.15	4.7	182.3
	51—70			6	93.8	8.02	3.7	142.1
灰潮土	砂夹粘	长江冲积物	苏州 沙洲	7	37.9	7.79	16.3	314.2
	粘夹砂			8	27.5	7.81	20.8	337.8
鸭屎土		冲积-湖积物	扬州 兴化	9	12.4	7.79	21.7	298.9
黄棕壤	黄土	下蜀黄土	南京 江宁	10	—	5.67	16.1	370.0
	白马肝			11		5.33	19.7	337.6
	马肝土 0—15			12		6.55	26.0	383.0
	16—30			13		7.03	24.5	406.0
	31—50			14		6.98	13.7	436.5
	51—70			15		6.54	14.9	500.5
黄泥土	0—15	太湖湖积物	苏州 吴江	16	—	5.55	30.8	515.0
	16—30			17		5.81	25.9	577.1
	31—50			18		6.54	17.6	577.5
	51—70			19		6.98	9.2	592.5
粘质黄红壤	0—15	第四纪红色粘土	南京 高淳	20	—	5.04	19.4	428.6
	16—30			21		4.80	6.7	536.6
	31—50			22		4.76	4.7	539.6
	51—70			23		4.80	2.8	472.1

和氧化铁结合态形式存在,其余形态之和不足10%。这可能与锌的地球化学和土壤化学性质有关。锌的离子半径与镁离子相近,易与硅铝酸盐片层中的镁进行同晶交换^[9]而成为硅铝酸盐的成份。由于原生及次生粘土矿物是土壤固相的主要组成成分,因此,锌在这一形态中的比例较高。在氧化铁中的比例较高可能与氧化铁对锌的专性吸附作用有关^[9]。

在不同土壤中锌的形态分布存在较大差别。为了探讨影响锌形态分布的因素,我们对实验结果进行了逐步回归分析,求出的“最优”回归方程见表3。可见土壤中锌的形态分布与土壤pH、有机质含量等密切相关。随土壤pH降低,有机态及其之前几个形态锌比例增加,而氧化铁结合态和硅铝酸盐矿物态锌的比例则下降;随土壤有机质含量增加,交换态(包括水溶态)、氧化锰结合态、有机态增加,而氧化铁结合态与硅铝酸盐矿物态之和则下降。

pH是土壤化学性质的综合反映。pH高的土壤其硅铝酸盐矿物的风化程度弱,铁、铝氧化物的游离度低^[9],因此,硅铝酸盐矿物态锌含量相对较高。在pH低的土壤上,硅铝酸盐矿物态则相对较低,而交换态较高,这可能引起土壤锌的流失。红壤样品硅铝酸盐

表 2 供试土壤中各形态锌的含量
Table 2 Contents($\mu\text{g/g}$) and relative percentages of

形态 Fraction	土样号 Soil										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
EX	1 ¹⁾	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.05	0.14	0.29
	2 ¹⁾	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.09	0.22	0.50
CAB	1	0.51	0.59	0.82	1.26	0.67	0.55	0.77	0.84	0.11	
	2	0.80	0.56	1.07	1.68	1.00	0.76	0.81	0.91	0.21	
OM _n	1	0.58	0.52	0.81	0.16	0.27	0.10	1.11	1.05	0.89	0.63
	2	0.90	0.50	1.06	0.21	0.40	0.14	1.17	1.14	1.69	1.10
OM	1	0.25	2.02	1.21	0.10	0.10	n.d.	2.86	4.98	4.66	5.43
	2	0.39	1.93	1.58	0.13	0.15	<0.01	3.01	5.39	8.83	8.67
AOFe	1	1.63	2.71	2.84	3.44	1.79	1.70	3.30	2.81	0.81	1.34
	2	2.60	2.59	3.72	4.59	2.68	2.34	3.48	3.04	1.53	2.14
COFe	1	18.70	30.49	23.87	20.70	18.50	18.70	28.18	28.22	16.28	19.95
	2	29.90	29.20	31.23	27.62	27.68	25.72	29.69	30.57	30.87	31.85
MIN	1	40.95	68.15	46.88	49.28	45.48	51.74	58.69	54.41	29.97	35.11
	2	65.40	65.20	61.34	65.76	68.07	71.18	61.83	58.94	56.79	56.05
$\Sigma 1$		62.62	104.5	76.43	74.94	66.81	72.69	94.91	92.31	52.77	62.64
总量		62.2	93.1	68.9	79.61	66.4	66.1	90.2	90.3	50.9	61.7

1) 1 为含量, 2 为相对百分数。

表 3 土壤锌形态与土壤性质间的“最优”回归方程 ($\alpha \leq 0.10, n = 23$)

Table 3 Stepwise linear regression equations for different fraction contents and relative percentages of zinc in the soils in relation to soil properties

形态 Fraction	锌含量 ($\mu\text{g/g}$) Content	百分含量(%) Relative percentage
EX	$y = 1.14 - 0.144\text{pH}$ $r = 0.74$	$y = 2.31 + 0.0204\text{OM} - 0.287\text{pH}$ $- 1.20 \times 10^{-3}\text{AOFe}$ $r = 0.85$
OM _n	$y = 0.0168 + 0.0359\text{OM} + 9.32 \times 10^{-4}\text{OM}_n$ $r = 0.80$	$y = 0.065 + 0.0431\text{OM} + 1.61 \times 10^{-3}\text{OM}_n$ $r = 0.72$
OM	$y = -0.739 + 0.106\text{OM} + 8.46 \times 10^{-4}\text{AOFe}$ $r = 0.91$	$y = 8.30 + 0.320\text{OM} - 1.13\text{pH}$ $r = 0.85$
AOFe	$y = -6.02 + 0.880\text{pH} + 2.68 \times 10^{-4}\text{AOFe}$ $+ 7.72 \times 10^{-3}\text{COFe}$ $r = 0.87$	$y = -3.60 + 0.753\text{pH} + 1.95 \times 10^{-4}\text{AOFe}$ $r = 0.86$
COFe	$y = -25.9 + 5.07\text{pH} + 2.09 \times 10^{-3}\text{AOFe}$ $+ 3.51 \times 10^{-4}\text{COFe}$ $r = 0.92$	$y = 35.9 - 9.59 \times 10^{-4}\text{COFe}$ $r = 0.83$
MIN	$y = -50.7 + 9.49\text{pH} + 2.83 \times 10^{-3}\text{AOFe}$ $+ 2.23 \times 10^{-3}\text{COFe}$ $r = 0.80$	$y = 59.0 - 1.74 \times 10^{-3}\text{AOFe} + 1.20$ $\times 10^{-3}\text{COFe}$ $r = 0.88$
$\sum_{\text{COFe}}^{\text{MIN}}$	$y = -24.4 + 9.59\text{pH} + 0.0632\text{Clay}$ $r = 0.77$	$y = 92.1 + 0.616\text{pH} - 0.372\text{OM}$ $r = 0.87$
$\sum_{\text{EX}}^{\text{AOFe}}$	$y = -4.16 + 3.07 \times 10^{-3}\text{OM}_n + 0.145\text{OM}$ $+ 0.663\text{pH} + 9.71 \times 10^{-4}\text{AOFe}$ $r = 0.96$	$y = 7.95 + 0.372\text{OM} - 0.606\text{pH}$ $r = 0.87$
$\sum_{\text{EX}}^{\text{OM}}$	$y = -0.561 + 0.166\text{OM} + 2.63 \times 10^{-3}\text{OM}_n$ $+ 0.686 \times 10^{-4}\text{AOFe}$ $r = 0.94$	$y = 10.5 + 0.347\text{OM} - 1.25\text{pH}$ $r = 0.88$

$(\mu\text{g/g})$ 与相对百分数

various fractions of zinc in the soils tested

sample No.											
12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
0.32	0.08	n.d.	0.06	0.58	0.15	n.d.	n.d.	0.89	0.18	0.34	0.71
0.46	0.11	<0.01	0.08	0.67	0.18	<0.01	<0.01	1.63	0.32	0.60	1.24
1.02	1.13	1.45	1.30	1.56	0.97	0.66	0.77	1.53	0.53	0.39	0.75
1.47	1.58	2.18	1.73	1.80	1.15	0.81	0.92	2.81	0.95	0.69	1.31
6.92	7.06	6.19	6.21	8.22	7.69	6.15	5.23	3.28	1.99	2.04	2.50
10.00	9.89	9.30	8.27	9.49	9.10	7.52	6.22	6.02	3.57	3.62	4.37
1.31	1.44	1.37	1.47	1.99	2.19	2.02	2.09	0.45	0.21	0.17	0.37
1.89	2.02	2.06	1.96	2.30	2.58	2.47	2.49	0.83	0.38	0.30	0.65
19.46	20.00	19.00	20.70	21.78	21.79	19.62	21.55	8.83	10.59	8.92	10.63
28.05	28.03	28.55	27.58	25.13	25.80	24.00	25.64	16.20	19.00	15.84	18.58
40.20	41.45	38.55	45.31	52.56	51.67	53.31	54.44	39.53	42.23	44.44	42.24
58.12	58.09	57.92	60.37	60.65	61.18	65.20	64.76	72.51	75.78	78.93	73.85
69.17	71.35	66.56	75.05	86.66	84.46	81.76	84.08	54.51	55.73	56.30	57.20
65.7	69.1	67.4	72.0	83.3	83.7	76.4	78.8	50.4	—	—	—

矿物态绝对含量较低,而相对含量却较高,可能与交换态锌含量高引起的流失有关。另一方面,土壤 pH 可通过影响固相对锌的吸附而影响锌的形态分布。据报道,粘土矿物、氧化铁、铝对锌的吸附作用随 pH 升高而增强^[11-13]。在本研究条件下,氧化铁中的锌含量($\mu\text{g/g}$,由氧化铁结合态换算)与土壤 pH 呈极显著的正相关:

$$\ln(\text{AOFe} - \text{Zn}) = 0.825 + 0.723\text{pH} \quad r = 0.92^{***} \quad n = 23,$$

$$\text{COFe} - \text{Zn} = -1350 + 435\text{pH} \quad r = 0.88^{***} \quad n = 23.$$

正是由于在 pH 高的条件下粘土矿物、氧化铁等对锌的强烈吸附,才导致了有机态及其之前几个形态锌比例下降,表 4 的结果揭示了这种关系的存在。经研究,交换态、氧化锰结合态、有机态锌是植物有效的形态^[6],这几个形态锌和 pH 负相关与 pH 高的土壤易缺锌的事实相吻合。

土壤有机质分解过程中不仅可产生酸性物质降低土壤 pH,而且其小分子物质可与锌形成溶解度大的络合物^[10],从而增加锌的有效性。另一方面,结构复杂的有机物质可与锌形成沉淀而产生固定作用,使有机质中含有较多的锌^[2]。此外,有机质的存在利于氧化铁的活化^[8],故有机质含量对土壤锌的形态分布具有重要影响。交换态、氧化锰结合态、有机态锌的比例与有机质含量正相关,而晶形铁结合态及硅铝酸盐矿物态锌的比例之和则与有机质含量负相关。这种趋势在剖面中尤为明显。上述结果从土壤化学的角度阐明了有机质缺乏的土壤容易缺锌的原因。因此,要提高土壤锌的有效性,应注意增施有机肥料,提高土壤有机质含量。

此外,氧化锰结合态、有机态、氧化铁结合态锌与相应成份含量有密切的关系,表明修改的形态区分方法有较好的选择性,也反映了这些物质对锌形态分布的影响。

氧化锰对土壤和水体中重金属元素的富集作用前人有较多的论述^[8]。但在本研究条件下氧化锰对锌的作用并不十分突出。理由是:氧化锰结合态锌的比例仅1%左右,其次该形态锌含量与氧化锰含量的相关性不及与有机质含量的相关性高。与前者的偏相关系数 $r_{(12,345)}$ 为 0.57,与后者的偏相关系数 $r_{(13,245)}$ 为 0.68(1,2,3,4,5 分别代表氧化锰结合态锌、氧化锰含量,有机质含量,pH和粘粒含量, $n = 23$)。将23个样品按石灰性土和酸性土分别进行偏相关分析时,该形态锌仅与有机质有关。表明该形态锌中有相当部分来自有机结合态。因 pH2.0 的 0.1mol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 除能提取出氧化锰结合态锌^[9]之外,也能将有机结合态及其他固相上吸附的锌部分地解吸下来。这与电位滴定法测定金属有机络合物稳定常数的原理相吻合。在以往的工作中笔者也发现 pH2.0 的水与 pH2.0 的 0.1mol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 提取的锌量相同^[5]。进一步证实了上述推测的真实性。为了提高提取方法的专一性,韩凤祥等(1990)对此作了进一步改进^[3]。

表 4 土壤中锌各形态百分含量间的“最优”回归方程 ($\alpha \leq 0.10, n = 23$)

Table 4 Stepwise linear regression equations for each fraction (relative percentage) in relation to other fractions of zinc in the soils

形态(%) Fraction	方程 Equation
EX	$y = 1.41 + 0.304\text{OMn} - \text{Zn} - 0.0566\text{COFe} - \text{Zn}$ $r = 0.82$
OMn	$y = 0.537 + 0.115\text{OM} - \text{Zn}$ $r = 0.66$
OM	$y = 87.7 - 0.903\text{MIN} - \text{Zn} - 0.826\text{COFe} - \text{Zn} - 1.13\text{AOFe} - \text{Zn}$ $r = 0.98$
AOFe	$y = 45.5 - 0.474\text{MIN} - \text{Zn} - 0.374\text{COFe} - \text{Zn} - 0.553\text{OM} - \text{Zn}$ $r = 0.89$
COFe	$y = 99.3 - 1.01\text{MIN} - \text{Zn} - 1.05\text{OM} - \text{Zn} - 0.996\text{AOFe} - \text{Zn}$ $r = 0.99$
MIN	$y = 97.1 - 0.935\text{COFe} - \text{Zn} - 1.13\text{AOFe} - \text{Zn} - 1.06\text{OM} - \text{Zn}$ $r = 0.99$

值得指出的是,在所研究的石灰性土壤中,游离碳酸盐对锌的形态分布影响较小,该形态锌与土壤性质之间没有相关性。有人推测石灰性土壤有效锌含量低与碳酸盐吸附固定有关^[2]。从本研究结果看,这种推测的可靠性值得怀疑。石灰性土壤中固有的锌95%以上呈氧化铁结合态及硅铝酸盐矿物态,有机态及其之前几个形态的比例不足5%,交换态锌几乎未测出。如前所述,这种形态分布状况主要与土壤pH高及有机质含量低有关。碳酸盐的作用可能是间接的,它的存在表明土壤风化弱,另一方面使土壤pH值维持在较高水平上,从而增加氧化铁等对锌的吸附固定,降低土壤中锌的有效性。

Vites(1962)曾指出,土壤中微量元素各形态间处在动态平衡之中^[10]。本研究条件下,笔者发现交换态锌与氧化锰结合态锌正相关,与晶形铁结合态锌负相关;氧化锰结合态锌与有机态锌正相关;有机态与其它几个形态锌之间呈互为消长的关系(表4)。据此

及前述讨论可将土壤中各形态锌之间的关系示于图 1。

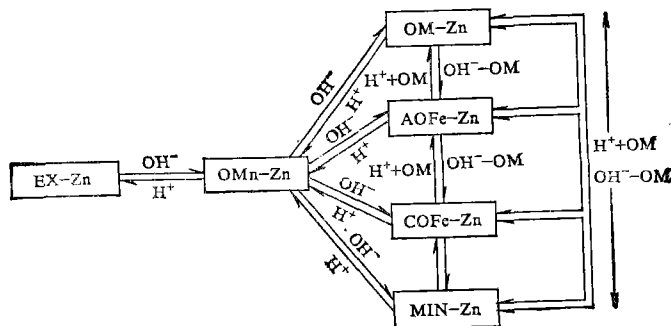


图 1 土壤中各形态锌之间关系简示图(“+OM”表示有机质含量增加,“-OM”表示有机质含量减少)

Fig. 1 The possible equilibrium relationship among soil zinc fractions (“+OM” means the increase of soil organic matter content, and“-OM” the decrease)

Sims 等(1979)发现 pH 和 Eh 对土壤锌的形态转化具有重要影响,在还原条件下,参与转化的锌主要与有机态有关^[4]。笔者在工作中发现,盆栽条件下,短期内因施肥引起的土壤 pH 下降便可引起有机态及其之前几个形态锌的明显变化,也影响可溶性锌肥在土壤中的形态分配^[7]。由此可知,有机态及其之前几个形态锌之间的相互转化是比较快的。锌在不同土壤条件下形态转化规律有待进一步研究。

参 考 文 献

1. 南京土壤研究所编,1980: 土壤理化分析。上海科技出版社。
2. 袁可能,1983: 植物营养元素的土壤化学。467,476—478,科学出版社。
3. 韩凤祥等,1990: 土壤有机结合态锌的分级及其活性的研究。南京农业大学学报,第 13 卷 1 期,68—74 页。
4. 蒋廷惠等,1989: 土壤锌的形态和分级方法。土壤通报,第 20 卷 2 期,86—89 页。
5. 蒋廷惠等,1990: 土壤锌、铜、铁、锰形态分级方法的选择。环境科学学报,第 10 卷 3 期,280—286 页。
6. 蒋廷惠等 1989: 土壤中锌、铜、铁、锰的形态与有效性的关系。土壤通报,第 20 卷 5 期,228—231 页。
7. 蒋廷惠等,1990: 锌在不同土壤中的形态分配。土壤肥料,第 6 期,30—32 页。
8. 熊毅等,1983: 土壤胶体。8,150,158—164,237—246 页,科学出版社。
9. Chao, T. T., 1972: Selective Dissolution of Manganese Oxides from Soils and Sediments with Acidified $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36: 764—768.
10. Hodgson, J. F. et al., 1966: Micronutrient Cation Complexing in Soil Solution from Calcareous Soils. Soil Sci. Am. Proc., 30: 723—725.
11. Kalbsi, M. et al., 1978: Mechanism of Zinc Adsorption by Fe and Al Oxides. Soil Sci., 125: 146—150.
12. Shuman, L. M., 1970: Adsorption of Zinc by Fe and Al Hydrous Oxides as Influenced by Aging and pH. Soil Sci. Soc. Am. J., 41: 703—705.
13. Shuman, L. M., 1975: The Effect of Soil Properties on Zinc Adsorption by Soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 39: 454—458.
14. Sims, J. L. et al., 1978: The Distribution of Micronutrient Cations in Soil under Condition of Varying Redox Potential and pH. Soil Sci. Soc. Am. J., 42: 258—262.
15. Vites, F. G., 1962: Chemistry and Availability of Micronutrients. J. Agric. Food Chem., 10: 174—177.

DISTRIBUTION OF ZINC FRACTIONS IN SOILS IN RELATION TO SOIL PROPERTIES

Jiang Tinghui, Hu Aitang and Qin Huaiying

(*Nanjing Agricultural University, 210014*)

Summary

Studies on the distribution of zinc fractions in some soils of Jiangsu Province, southeast China, in relation to soil properties were carried out by using the sequential chemical extraction and statistical techniques. Results showed that the fractions of zinc occurring in minerals and iron oxides (amorphous and crystalline) accounted for over 90% of the total, and the others less than 10%. The distribution of zinc fractions in different soils varied with soil properties. The zinc occurring in exchangeable form, bound to manganese oxides and bound to organic matter increased with the decrease of soil pH and/or with the increase of soil organic matter content, while those bound to amorphous and crystalline iron oxides and in minerals increased with the increase of soil pH and/or with the decrease of soil organic matter content. A dynamic equilibrium model among soil zinc fractions was established according to above results.

Key words Zinc fractions, Soil properties, Interrelationship