

石灰岩土中微量元素含量与分布*

朱其清 尹楚良
唐丽华 徐俊祥

(中国科学院南京土壤研究所)

我国南方广西、贵州和云南省境内分布着大面积的石灰岩山地丘陵,在四川、湖北、湖南、江西、广东等省也有一定面积的石灰岩山丘地区。各地的石灰岩均为泥盆纪—三迭纪的沉积灰岩^[1]。在高温多雨条件下,形成各种类型的石灰岩土,可分成黑色石灰土、棕色石灰土、黄色石灰土和红色石灰土等亚类^[2]。由于石灰岩风化作用的特点以及石灰岩土成土过程的特点,决定着石灰岩土的化学元素的迁移积累状况与其他土类有很大的差异,微量元素的情况也不例外。

石灰岩是一种碳酸盐类岩石,其化学成分主要有方解石、白云石、铁镁白云石以及10—15%不溶于酸的粘土和粉砂等^[2]。许多微量元素在石灰岩中含量不高,在石灰岩风化和成土过程中,由于钙镁等成分溶于水而淋失,不溶的粘土性风化物残留下来,许多元素则在此过程中相对的浓缩,使石灰岩土中微量元素含量分布有其独特之处。本文的目的在于研究我国石灰岩土中微量元素的含量和分布规律,以明确石灰岩土中微量元素的丰缺情况。

一、标本的采集

按照现行分类制度,在广西、贵州、云南、广东、江西等省采集了上述四种石灰岩土共23个剖面,计黑色石灰土2个,棕色石灰土10个,黄色石灰土2个,红色石灰土9个。并采集了上述各类石灰岩土区的水稻土剖面共8个。

二、分析方法

土壤中的全量硼、钴、镍、铬、钒、镓和铅用发射光谱法测定。将土壤试样用硫酸—氢氟酸溶解后,用原子吸收分光光度计测定全锌、锰和铜,用 α -安息香酚分离出铝,用极谱法测定全铝。

水溶态硼是在回流条件下,沸水提取5分钟,用姜黄素比色法测定硼;有效态铝用草酸—草酸铵溶液(pH3.3)提取,用极谱法测定;代换态锰用新鲜土样以1N中性醋酸铵提取,易还原态锰用新鲜土样以1N中性醋酸铵加0.2%对苯二酚提取,用原子吸收分光光度法测定;有效态锌和铜均用0.1N盐酸提取,用原子吸收分光光度法测定^[3]。

* 本工作是在刘铮同志的指导下进行的;工作过程中得到邹国楚、尹俊明同志的帮助,特此致谢。

表 1 石灰岩土中硼, 钼, 锰, 锌和铜的含量

Table 1 Contents of boron, molybdenum, manganese, zinc and copper in limestone soils

土壤类型 Soil type	B		Mo		Mn			Zn		Cu	
	水溶态 Water Soluble	全量 Total	有效态 Available	全量 Total	代换态 Exchan- geable	易还原态 Easily reducible	全量 Total	有效态 Available	全量 Total	有效态 Available	全量 Total
黑色石灰土	0.11-1.09* 0.39(7)**	56-150 110(7)	0-0.14 0.04(7)	0.32-1.02 0.68(7)	0-0.7 0.3(4)	251-300 267(4)	673-1950 1200(7)	0-1.7 0.5(7)	71-192 121(7)	0-0.5 0.1(7)	21-97 45(7)
黑色石灰土 (水稻土)	0.12-0.46 0.32(3)	90-130 110(3)	0.04-0.25 0.18(3)	0.92-1.53 1.23(3)	0-15.9 5.3(3)	142-388 235(3)	595-2330 1190(3)	0.7-0.8 0.7(3)	79-130 113(3)	0 0(3)	36-56 47(3)
棕色石灰土	0.08-0.75 0.26(29)	24-210 96(36)	0-0.69 0.23(39)	0.80-7.35 2.26(36)	0 0(14)	941-1990 1400(14)	37-9480 3320(36)	0-9.8 2.2(38)	97-570 296(36)	0-2.8 0.7(39)	14-104 35(36)
棕色石灰土 (水稻土)	0.11-0.51 0.27(8)	55-180 110(8)	0.06-0.34 0.17(8)	0.96-1.63 1.17(8)	0 0(8)	182-1320 710(8)	932-4340 2530(8)	0.4-5.9 3.0(8)	184-345 264(8)	0-3.4 1.2(8)	25-45 33(8)
黄色石灰土	0.05-0.33 0.16(7)	39-110 76(7)	0.09-0.19 0.14(7)	0.83-3.68 1.76(7)	0.3 0.3(3)	126-202 167(3)	210-831 553(7)	0.5-2.5 1.1(7)	54-184 122(7)	0-2.3 0.8(7)	6-179 69(7)
红色石灰土	0.08-0.49 0.21(28)	20-170 100(28)	0-0.63 0.22(28)	0.50-2.83 1.83(25)	0 0(21)	15-1330 482(21)	282-3630 1520(25)	0-5.0 1.0(28)	93-374 213(25)	0-3.0 0.6(28)	22-183 57(25)
红色石灰土 (水稻土)	0.07-0.34 0.20(19)	45-350 130(19)	0.03-0.60 0.24(19)	0.62-3.26 1.72(19)	0-2.5 0.2(19)	0-1130 287(19)	205-3570 1180(19)	0.4-5.7 1.3(19)	49-246 127(19)	0-9.9 1.5(19)	18-85 43(19)
平均 (不包括水稻土)	0.05-1.09 0.25(81)	20-210 97(8)	0-0.69 0.20(81)	0.32-7.35 1.92(75)	0-0.7 0(42)	15-1990 746(42)	37-9480 2260(75)	0-9.8 1.5(80)	54-570 236(75)	0-3.0 0.6(81)	6-183 47(75)
全国土壤平均含量	— —	0-500 64	— —	— 1.70	—	—	710	—	100	—	22
石灰岩发育的红壤	—	140	—	2.13	—	—	479	—	91	—	20

注: 表中数字为含量范围, 括号内数字为标本数, 平均值为平均数。

三、结果及讨论

(一) 石灰岩土中微量元素的含量

1. 硼 石灰岩土的全硼含量为 20—210ppm, 平均含量为 97ppm (表 1)。高于我国土壤的平均含量 (64ppm)^[1] 和世界土壤平均含量 (20—50ppm)^[2]。其中除黄色石灰土含量稍低 (76ppm) 外, 黑色石灰土、棕色石灰土和红色石灰土的全硼含量相近, 均接近石灰岩土的平均含量。与石灰岩发育的红壤 (140ppm)^[2] 相比则较低。

有效态硼(用沸水提取)含量为 0.05—1.09ppm, 平均为 0.25ppm。其中黑色石灰土较高, 黄色石灰土较低, 棕色石灰土和红色石灰土居中。

有效态硼占全硼的百分数为 0.05—0.98%, 平均为 0.36%。其中棕色石灰土中有效态硼占全硼的百分数最高(0.44%), 红色石灰土最低(0.25%), 而黑色石灰土 (0.39%) 和黄色石灰土 (0.29%) 居中。

在石灰岩土剖面中, 黑色石灰土的全硼含量有随剖面深度增加而增加的趋势, 而其余三种石灰岩土则随着深度的增加而降低(表 2)。

为了比较同一种石灰岩土在不同利用类型下微量元素的含量, 我们采集了同一地点的荒地、旱作土壤和相应的水稻土进行分析比较, 结果列于表 2。在不同的利用条件下, 有效态硼以未垦的荒地最高。全硼以农田的含量较高。有效态硼占全硼的百分数以荒地最高。

表 2 广东英德红色石灰土剖面中硼, 钼, 锰, 锌和铜的含量

Table 2 Contents of boron, molybdenum, manganese, zinc and copper in terra rossa profiles in Yingde of Guangdong Province

利用类型 Utilization	深度 (cm) Depth	B		Mo		Mn			Zn		Cu	
		水溶态 Water-Soluble	全量 Total	有效态 Available	全量 Total	交换态 Exchangeable	易还原态 Easily reducible	全量 Total	有效态 Avai- lable	全量 Total	有效态 Avai- lable	全量 Total
荒地	0—12	0.49	165	0.07	1.73	0	140	443	0	138	0.6	24
	12—30	0.19	154	0.20	1.78	0	241	631	0	253	0.3	28
	30—68	0.19	134	0.21	2.10	0	175	509	0	234	0	36
	68—96	0.15	118	0.32	2.42	0	312	678	0	161	0	39
	96—130	0.14	113	0.37	2.81	0	481	855	0	277	0	44
旱地	0—20	0.19	142	0.12	1.49	0	124	386	0.1	156	0.6	22
	20—40	0.12	155	0.15	1.62	0	66	358	0	202	0	24
	40—65	0.13	171	0.17	1.34	0	52	301	0	199	0	23
	65—95	0.13	146	0.16	1.15	0	37	282	0	168	0	25
水田	0—18	0.21	228	0.12	0.86	0	58	205	1.9	49	2.2	18
	18—32	0.26	233	0.14	1.71	0	224	643	1.0	133	1.1	29
	32—60	0.13	206	0.23	1.06	0	67	386	0.7	70	0.8	22

国际上对石灰岩土中的微量元素研究资料不多。波兰黑色石灰土全硼含量为 16.5—51.9ppm^[1], 低于我国黑色石灰土的含量, 有效态硼含量 (0.06—0.68ppm) 则与我国的黑

色石灰土相近。

从分析结果看出,我国石灰岩土中硼含量的特点是全硼含量高而有效态硼很少,说明土壤硼的有效性低。若以 0.5ppm 有效态硼作为一般作物缺硼的临界值,则石灰岩土的有效态硼含量均低于临界含量,属于低硼或缺硼的范围,在生产上值得注意。

2. 钼 石灰岩土中钼的分析结果见表 1。全钼含量为 0.32—7.35ppm,平均为 1.92 ppm。略高于我国土壤的平均含量 (1.7ppm)^[1],与世界土壤平均含量相当 (2.0ppm)^[9]。其中以棕色石灰土全钼含量最高,黑色石灰土最低,红色石灰土和黄色石灰土的含量相近。与石灰岩发育的红壤相比则较低。

有效态钼的含量为痕迹—0.69ppm,平均为 0.20ppm。其中棕色石灰土和红色石灰土较高,黑色石灰土较低,黄色石灰土居中。

有效态钼占全钼的百分数为 0—52.5%,平均为 14.0%。其中棕色石灰土中的百分数最高(16.6%),黑色石灰土和黄色石灰土相近(分别为 9.7% 和 10%),红色石灰土介乎其中(12.5%)。

钼在土壤剖面中的分布情况见表 2。全钼和有效态钼一般情况下随着深度的增加而增加。

不同利用类型钼含量的差异,不论全钼还是有效态钼都没有明显一致的规律性。

与各国资料 (2—8.4ppm)^[6-9] 相比,我国的黑色石灰土和红色石灰土的全钼含量明显的偏低。

通常以 0.15—0.20ppm 作为判断土壤有效态钼供给情况的临界值,可以看出,我国石灰岩土钼的供给情况一般是较充足的,而黑色石灰土的有效态钼含量则较低,属于低钼或缺钼的范围。

3. 锰 石灰岩和白云石,由于 Mn^{2+} 异质同晶地结合在其晶格中而常含有大量的锰^[4]。在石灰岩化学风化过程中,锰逐渐被氧化成 Mn^{4+} 而形成溶解度很低的氧化物,小部分则成为 Mn^{2+} 而移动。因此,在石灰岩土成土过程中,锰被浓缩,并且往往以结核的形式沉积于土壤剖面的 B 层,所以,石灰岩土中富含锰^[12]。

我国石灰岩土中锰的分析结果见表 1。全锰含量变幅很大,为 37—9480ppm,平均含量为 2260ppm。大大高于我国土壤的平均含量 (710ppm)^[1] 和世界土壤平均含量 (500—1000ppm)^[9]。比我国石灰岩发育的红壤中全锰含量 (479ppm)^[12] 也高得多。其中以棕色石灰土为最高,黄色石灰土为最低,红色石灰土和黑色石灰土介乎其间。

代换态锰在各种石灰岩土中均未能测出。易还原态锰的含量则变幅很大,为 15—1990ppm,平均含量为 746ppm。易还原态锰的含量以棕色石灰土为最高,其次是红色石灰土和黑色石灰土,而以黄色石灰土为最低。

活性锰占全锰的比例为 6.7—56.3%,平均为 26.7%。以黑色石灰土中为最高(36.4%),依次为红色石灰土(26.7%),棕色石灰土(24.9%),黄色石灰土(22.4%)。

从石灰岩土剖面中锰的分布情况(表 2)来看,锰在剖面中有向下移动的现象,并在一定的层次积聚或形成铁锰结核。这种情况,以石灰岩土区的水稻土最为明显。

与国外黑色石灰土和红色石灰土的含锰量 (340—1250ppm) 的资料^[7-9,13]相比,我国黑色石灰土和红色石灰土的锰含量要高得多。

从分析结果可以看出,我国各类石灰岩土含锰量的特点是全锰的含量很高,而代换态锰基本上不能测出,但含量很高的易还原态锰,在作物生长过程中仍能转化成能被植物吸收利用的状态,以满足植物生长的需要。因此,可以认为,石灰岩土中锰的供应情况是良好的,在一般情况下,无需对作物施用锰肥。

4. 锌 在石灰岩风化过程中,锌和锰的性质几乎是平行的,两种元素都积聚在土壤的较细的粒级中。在石灰岩中通常含有 10—15% 不溶于酸的粘粒和粉砂,这些不溶于酸的部分含锌较高。在石灰岩分解过程中,锌从含碳酸钙的溶液中沉淀出来,被吸附在粘粒表面,由于锌的移动性低和它在粘土矿物、高铁氧化物和有机残体上的吸附作用,石灰岩土中的锌含量常比石灰岩的含量高^[21]。

我国石灰岩土锌的分析结果见表 1。全锌含量为 54—570ppm, 平均 236ppm。比我国土壤平均含量 (100ppm) 高出近一倍半^[1]。比世界土壤平均含量 (50—100ppm)^[2] 也高出数倍。棕色石灰土的含量最高, 约为我国土壤平均含量的三倍。红色石灰土含量也为我国土壤平均含量的二倍。黑色石灰土和黄色石灰土也比我国土壤平均含量高。可见,石灰岩土中,锌是比较丰富的。

有效态锌的含量为 0—9.8ppm, 平均 1.5ppm。也以棕色石灰土的含量为最高,红色石灰土和黄色石灰土相近,黑色石灰土则较低。

有效态锌占全锌的比率为 0—14.2%, 平均为 0.9%。棕色石灰土中有效态锌占全锌的比率最高, 为 1.4%, 其次是黄色石灰土, 为 1.0%, 红色石灰土和黑色石灰土分别为 0.4% 和 0.3%。

全锌在土壤剖面中的分布一般比较均匀,未见明显的移动,惟个别剖面底土的全锌含量较表层土高(表 2)。有效态锌的含量一般则以表土为最高,随着深度的增加而降低。

与国外资料^[7-9]相比,我国的黑色石灰土的全锌含量与波兰 (65—150ppm) 的相近,而比澳大利亚和马达加斯加的黑色石灰土的含量 (20—71ppm) 高得多。红色石灰土的全锌含量比澳大利亚的 (11—86ppm) 也高出数倍。

由分析结果可以看出,我国石灰岩土中全锌的含量是比较丰富的。就有效态锌而论,除黑色石灰土含量较低(往往低于 1—1.5ppm 的缺锌临界值)外,其余各类石灰岩土的有效态锌含量除少数例外,一般还是比较适中的。

5. 铜 石灰岩中的碳酸盐部分含铜不超过 0.6—2ppm, 而硅酸盐和氧化物等杂质含铜较高,可达 35ppm,一般的石灰岩含铜为 4—6ppm^[22]。在石灰岩风化过程中,由于铜在风化残余物中浓集,使石灰岩土的含量大大高于其母岩的含量。

我国石灰岩土中全铜的含量为 6—183ppm, 平均 47ppm (表 1)。高于世界土壤平均含量 (15—40ppm)^[3], 比我国土壤平均含量 (22ppm)^[23] 高出一倍以上。其中黄色石灰土含量最高,比棕色石灰土高出近一倍,其次红色石灰土和黑色石灰土。

有效态铜含量为 0—3.0ppm, 平均 0.6ppm。均低于缺铜的临界值 (1.5ppm)。其中黑色石灰土为最低,黄色石灰土为最高。

有效态铜占全铜的比率为 0—10%, 平均为 1.7%。比率最高的为棕色石灰土和黄色石灰土, 分别为 2.3% 和 2.2%。其次是红色石灰土, 为 1.1%, 黑色石灰土最低, 为 0.3%。

石灰岩土剖面中铜的分布比较均匀,不论那一类石灰岩土均如此,未发现铜在剖面中有明显的移动。有效态铜的分布一般是表土稍高。

我国黑色石灰土全铜含量与波兰的黑色石灰土(29—54ppm)相近,而比澳大利亚、以色列和马达加斯加的黑色石灰土的全铜含量(7—43ppm)高。红色石灰土的全铜含量则与澳大利亚和以色列的红色石灰土相近^[7,8]。

由分析结果来看,我国石灰岩土的全铜含量是比较丰富的,但有效态铜的含量则均在缺铜临界值(1.5ppm)以下,在许多情况下则不能检出,说明铜的有效性较低,意味着这些土壤有效态铜的供应可能不足,在生产上需要加以注意。

6. 钴 钴是动物必需的微量元素。钴是维生素 B₁₂ 的成分。家畜会由于饲草缺钴而患贫血病。钴在沉积物和沉积岩中的分布与铁最为相似,石灰岩的钴含量平均为 1.2 ppm^[12]。

石灰岩土中全钴的含量为痕迹—70ppm,平均为 27ppm(表 3),高于世界土壤平均含量(10—15ppm)^[9]。其中黄色石灰土中的全钴含量最高,棕色石灰土和红色石灰土稍低,黑色石灰土的钴含量为痕迹。

表 3 石灰岩土中钴,镍,钒,铬,铅和镓的含量

Table 3 Contents of cobalt, nickel, vanadium, chromium, lead and gallium in limestone soils

土壤类型 Soil type	Co	Ni	$\frac{Ni}{Co}$	V	Cr	Pb	Ga
黑色石灰土	$\frac{\text{Trace}}{\text{Trace}(7)}$	$\frac{32-96}{57(7)}$	—	$\frac{150-230}{200}$	$\frac{56-140}{95(7)}$	$\frac{36-96}{58(7)}$	$\frac{19-27}{21(7)}$
黑色石灰土 (水稻土)	$\frac{\text{Trace}-<15}{-}$	$\frac{11-16}{14(3)}$	—	$\frac{47-110}{80(3)}$	$\frac{29-92}{69(3)}$	$\frac{<25}{-}$	$\frac{1-3}{2(3)}$
棕色石灰土	$\frac{\text{Trace}-70}{35(34)}$	$\frac{2-450}{110(36)}$	3.5(30)	$\frac{21-500}{220(36)}$	$\frac{22-500}{190(36)}$	$\frac{23-150}{52(36)}$	$\frac{0-40}{21(36)}$
棕色石灰土 (水稻土)	$\frac{15-27}{22(8)}$	$\frac{46-83}{68(8)}$	3.1(8)	$\frac{71-240}{130(8)}$	$\frac{65-220}{120(8)}$	$\frac{<25-54}{32(8)}$	$\frac{2-23}{11(8)}$
黄色石灰土	$\frac{24-50}{38(5)}$	$\frac{15-110}{63(7)}$	3.5(3)	$\frac{86-310}{150(7)}$	$\frac{53-150}{93(7)}$	$\frac{17-71}{30(7)}$	$\frac{1-30}{13(7)}$
红色石灰土	$\frac{10-38}{21(28)}$	$\frac{29-170}{83(28)}$	3.8(28)	$\frac{60-500}{240(28)}$	$\frac{54-500}{130(28)}$	$\frac{21-280}{70(28)}$	$\frac{12-50}{24(28)}$
红色石灰土 (水稻土)	$\frac{\text{Trace}-26}{10(19)}$	$\frac{\text{Trace}-81}{31(19)}$	3.1(12)	$\frac{10-230}{130(19)}$	$\frac{3-160}{78(19)}$	$\frac{<25-92}{38(19)}$	$\frac{0-27}{10(19)}$
平均 (不包括水稻土)	$\frac{\text{Trace}-70}{27(74)}$	$\frac{2-450}{92(78)}$	3.6(61)	$\frac{21-500}{220(78)}$	$\frac{22-500}{150(78)}$	$\frac{17-280}{57(78)}$	$\frac{0-50}{21(78)}$

注:表中数字为 $\frac{\text{含量范围}}{\text{平均值}}$,括号内数字为标本数。

钴在石灰岩土剖面中的分布比较均匀,未见明显的移动和聚积现象(表 4)。

石灰岩土区的水稻土中全钴的含量比相应的石灰岩土为低,不论那一类石灰岩土均如此。

与国外资料^[7-10]相比,我国黑色石灰土的全钴含量较低,而红色石灰土全钴含量则与澳大利亚的红色石灰岩土相近。

表 4 广东英德红色石灰岩土剖面中钴,镍,钒,铬,铅和镓的含量

Table 4 Contents of cobalt, nickel, vanadium, chromium, lead and gallium in terra rossa profiles in Yingde of Guangdong Province

利用类型 Utilization type	深度 (cm) Depth	Co	Ni	V	Cr	Pb	Ga
荒地	0—12	15	45	100	66	42	17
	12—30	18	58	140	60	46	20
	30—68	17	41	60	55	43	17
	68—96	13	50	79	56	48	17
	96—130	11	60	120	90	65	28
旱地	0—20	15	31	220	71	23	13
	20—40	10	29	120	71	24	19
	40—65	10	30	150	79	24	19
	65—95	11	36	170	57	21	18
水田	0—18	痕迹	10	140	94	<25	9
	18—32	痕迹	17	110	86	<25	15
	32—60	痕迹	25	110	75	36	27

7. 镍 镍和钴一样是超基性岩浆岩中的典型元素,在沉积岩中含量较低。镍在岩石风化过程中是容易溶解的,但它能与铁和锰的氧化物共沉淀^[12]。石灰岩中的镍含量一般为 3—20ppm^[7]。

我国石灰岩土的全镍含量为 2—450ppm,平均为 92ppm(表 3)。与世界正常土壤的含量范围(5—500ppm)^[5]相当,平均含量则高于世界土壤的平均含量(30—40ppm)^[5]。四种石灰岩土中以棕色石灰土最高,其次是红色石灰土和黄色石灰土,黑色石灰土最低。

Ni/Co 比值平均为 3.6。除黑色石灰土外,棕色石灰土(3.5),黄色石灰土(3.5)和红色石灰土(3.8)的 Ni/Co 比值相近似。土壤中的 Ni/Co 比值一般等于 4^[4],是整个生物圈所特有的比率。我国石灰岩土中 Ni/Co 比值也与此值相近。

镍在土壤剖面中的分布情况一般是随着深度增加,全镍含量升高,有些剖面中则分布较为均匀。但都未见有明显的积聚现象(表 4)。

位于石灰岩土区的水稻土的全镍含量一般都比相应的石灰岩土低,这种情况不论在黑色石灰土、棕色石灰土和红色石灰土中均如此(表 4)。

与波兰、澳大利亚、马达加斯加等国的石灰岩土相比,我国石灰岩土的全镍含量均比相应的石灰岩土高^[7-9]。

8. 钒 钒对豆科植物的生长有一定的影响。试验证实钒对根瘤菌的固氮作用有良好的影响,并且还参与植物体内的硝酸盐还原作用,与钼相类似^[5]。

石灰岩土中全钒的含量为 21—500ppm,平均为 220ppm(表 3),比世界土壤平均含量(100ppm)^[5]高一倍。其中以红色石灰土含量最高,其次是棕色石灰土和黑色石灰土,黄色石灰土最低。

钒在石灰岩土剖面中的分布情况一般是随着深度的增加而含量升高,这在一些棕色石灰土中尤为明显(表 4)。

石灰岩土地区的水稻土中,钒的平均含量比相应的石灰土低。

我国的黑色石灰土的钒含量与澳大利亚昆士兰 (160ppm) 和阿德莱德 (220ppm) 等地的黑色石灰土相近, 但比马达加斯加的黑色石灰土的钒含量 (390ppm) 低。红色石灰土的含量与澳大利亚昆士兰 (220ppm) 和阿德莱德 (260ppm) 的相近, 而比澳大利亚东南部的红色石灰土的含量 (120ppm) 高得多^[8,9]。

9. 铬 由于 Cr^{3+} 的化学性质和离子半径与 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 极相似, 因此, 在岩石风化过程中, Cr^{3+} 的行踪与这些离子极相似, 最后将浓缩在粘粒中^[12]。因此, 石灰岩土中铬也有富化现象。

我国石灰岩土的分析结果列于表 3。全铬含量为 22—500ppm, 平均为 150ppm。在世界土壤平均含量的范围 (100—300ppm)^[5] 内。在四种石灰岩土中, 以棕色石灰土的含量最高, 其次是红色石灰土, 黑色石灰土和黄色石灰土的含量相近。

各类石灰岩土剖面中未见铬有明显的积聚现象(表 4)。

各国有关石灰岩土中铬含量的资料较少。我国黑色石灰土的铬含量与马达加斯加黑色石灰土的含量 (95ppm) 相近。

10. 铅 铅是有害的元素, 土壤中铅过多时, 可能对植物、进而对人和动物产生毒害作用。

铅主要存在于岩浆岩和变质岩的钾长石和云母结构中。这些矿物除黑云母外都是抗风化能力很强的, 石灰岩和白云岩的铅含量低, 平均为 8.6ppm^[12]。

我国石灰岩土中铅含量为 17—280ppm, 平均 57ppm (表 3)。高出世界土壤平均含量 (15—25ppm)^[5] 一倍左右。各种石灰岩土的铅含量相近, 惟黄色石灰土稍低 (平均 30ppm)。

铅在石灰岩土中的分布比较均匀, 一般在同一剖面中铅的含量都在同一数量级 (表 4)。

有关石灰岩土中铅含量的资料很少, 我国黑色石灰土中铅的含量比马达加斯加黑色石灰土的含量 (20ppm) 高一倍半。

11. 镓 镓常和铝一起以一定的比例存在于所有的铝硅酸盐岩石中, 因此, 凡是有铝聚集的地方, 那里镓的含量也相对的增加^[4]。因此, 土壤中镓的含量可以作为红壤形成过程中的富铝化程度的一个指标。在碳酸盐岩石中, 镓几乎完全存在于碳酸盐岩的不溶性粘粒杂质中^[12]。在碳酸盐风化时, 风化残余物中的镓发生浓集现象。石灰岩本身的镓含量较低(平均 4ppm)^[6], 由石灰岩发育的石灰岩土的镓的含量也相应的较低。

我国石灰岩土中镓的含量为痕迹—50ppm, 平均 21ppm。低于世界土壤的平均含量 (30ppm)^[5]。四种石灰岩土中, 除黄色石灰土的含量较低外, 其余三种石灰岩土镓的含量相近, 都在石灰岩土平均值的上下(表 3)。

镓在土壤剖面中的分布比较均匀, 只有少数剖面底土的含量较高(表 4)。

黑色石灰土镓的含量比马达加斯加黑色石灰土 (12ppm) 高, 而与澳大利亚的黑色石灰土 (22ppm) 相近^[9]。

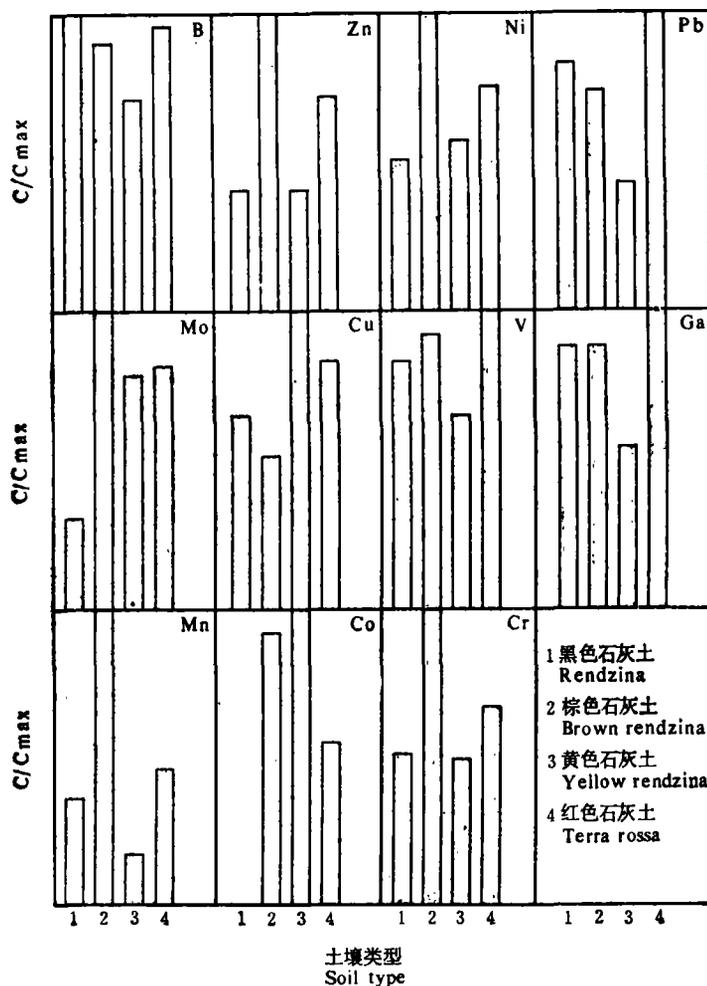
(二) 石灰岩土中微量元素含量的特点

表 5 列举了我国石灰岩土微量元素的平均含量和石灰岩中微量元素的含量。将石灰

岩土中微量元素含量与石灰岩的平均含量相对比并计算了它们的比值。在石灰岩土的成土过程中,微量元素是被浓缩的,含量都比石灰岩的含量大为提高。

从有效态微量元素含量及其与全量的比率来看,石灰岩土中,硼铜和锌的全量虽然较高,但有效态硼、铜和锌的含量则较低,它们与全量的比例也较低,可知硼、铜和锌的有效性是较低的,属于供应不充分的范围,在生产上可能有一定的意义。有效态钼占全钼的比率高达 10% 以上,绝对含量(除了黑色石灰土外)也很高,可以认为钼的供应是充足的。含锰量的特点是代换态锰基本上不能测出,但易还原态锰的含量极高,与全锰的比率在 20% 以上,所以锰的供给也是十分充裕的。

以各元素的最高含量的百分数 (C/C_{max}) 来表示各种石灰岩土的微量元素的相对含量作图(图 1)。可以看出各元素在四种石灰岩土中的相对含量。在所测定的 11 种元素



注: 各种石灰岩土的含量以该元素的最高含量的百分数表示。

图 1 微量元素在四种石灰岩土中的分布

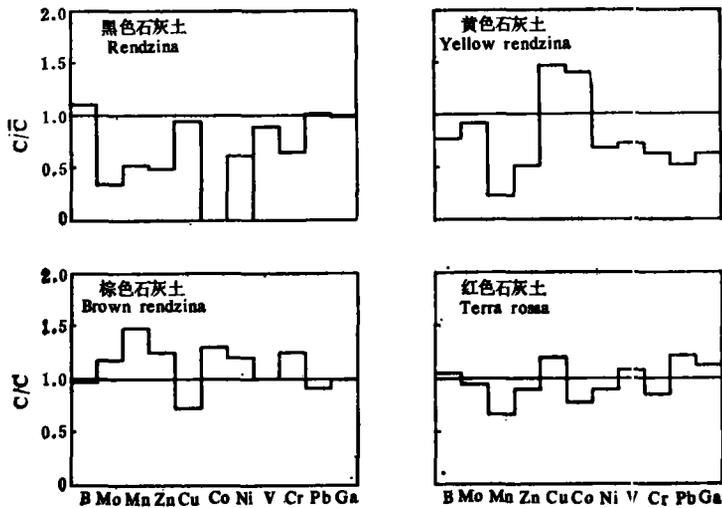
Fig. 1 Trace element content in limestone soils expressed by the percentage of the highest content

表 5 石灰岩土与石灰岩微量元素平均含量

Table 5 Content of trace elements in limestone soils and limestone

元 素 Element	石灰岩土平均含量 Limestone soils (A)	石灰岩平均含量 ^[12] Limestone (B)	比 值 Ratio A/B
B	97	20	4.9
Mo	1.92	0.4	4.8
Mn	2260	550	4.1
Zn	236	20	11.8
Cu	47	4*	11.8
Co	27	1.2	22.5
Ni	92	20*	4.6
V	217	70	3.1
Cr	149	11*	13.5
Pb	57	8.6	6.6
Ga	21	4*	5.3

* 引自文献[6]。



注: C 为各石灰岩土中微量元素的含量, \bar{C} 为该元素在四种石灰岩土中的平均含量。

图 2 石灰岩土微量元素含量与平均值的比较

Fig. 2 Comparison between the trace element content and the average content in limestone soils. (C is content of trace element in limestone soils. \bar{C} is average content of trace element in limestone soils)

中,硼、钼、钒和镓在四种石灰岩土中的含量比较相近。由图中还可以看出,红色石灰土和棕色石灰土中各元素的含量均较高,而黄色石灰土中大部分元素的含量均较低。

将四种石灰岩土各元素的含量与石灰岩土各元素的平均含量的比率(C/\bar{C})作图(图2),可以看出,黑色石灰土和黄色石灰土各元素(除铜和钴外)的含量基本上都在石灰岩土的平均值以下,而棕色石灰土(除铜外)基本上都高于平均值,红色石灰土偏离平均值较

少。由此可见,在四种石灰岩土中,棕色石灰土的微量元素含量比较丰富。

四、小 结

1. 石灰岩土中微量元素比较丰富,它们的平均含量是: 硼 97ppm、钼 1.92ppm、锰 2260ppm、锌 236ppm、铜 47ppm、钴 27ppm、镍 92ppm、钒 220ppm、铬 150ppm、铅 57ppm、镓 21ppm。有效态微量元素的平均含量为硼 0.25ppm、钼 0.20ppm,代换态锰未能检出,易还原态锰 746ppm、锌 1.5ppm、铜 0.6ppm。

2. 石灰岩土中硼、锌、铜的全量较高,但有效态硼、锌、铜含量较低,常低于缺乏的临界值。它们与全量的比率很小,说明硼、锌和铜的有效性较低,而钼和锰的有效性则较高。

3. 石灰岩土中微量元素含量高于石灰岩,说明在成土过程中,微量元素富集,这是石灰岩土微量元素含量丰富的原因,也是石灰岩土的特点。

4. 在四种石灰岩土中,以棕色石灰土的微量元素含量最高、黄色石灰土的含量最低。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所主编, 1978: 中国土壤, 第 405—416页。科学出版社。
- [2] 中国科学院南京土壤研究所微量元素组, 1979: 土壤和植物中微量元素分析方法。科学出版社。
- [3] 侯传庆、石华, 1962: 华南石灰岩地区土壤的发生和利用。土壤, 第 2 期, 6—14页。
- [4] 维诺格拉多夫, 1954: 土壤中稀有和扩散化学元素的地球化学。中国科学院出版。
- [5] Aubert, H. and M. Pinta, 1977: Trace Elements in Soils. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam-Oxford-New York.
- [6] Heinrich, E. W., 1966: The Geology of Carbonatites. Rand McNally and Company. Chicago.
- [7] Kabata-Pendias, A., 1965: Content of certain trace elements in rendzinas of Kielce region. Roczn. Gleboz., 15: 251—260.
- [8] Mckenzie, R. M., 1959: Trace elements in some south Australian terra rossa and rendzina soils. Aust. J. Agric. Res., 10: 52—57.
- [9] Oertel, A. C. and J. B. Giles, 1963: Trace element contents of some Queensland soils. Aust. J. Soil Res., 1: 215—222.
- [10] Rigg, T., 1940: Mineral content of pastures. Cobalt investigation at the Cawthron Institute. 1939—1940 New Zealand Dep't. Sci. Ind. Research, Ann. Rept., 14: 41—44.
- [11] Swiecicki, C., 1964: Boron content in typical soils of Poland. Roczn. Gleboz., 14 (suppl.): 101—111.
- [12] Wedepohl, K. H. et al., 1978: Handbook of Geochemistry. Springer-verlag, Berlin Heidelberg New York.
- [13] Yaalon, D. H., C. Jungreis and N. Koyumdjisky, 1972: Distribution and reorganization of manganese in three catenas of Mediterranean red soils. Geoderma. 7(1/2): 71—78.

CONTENT AND DISTRIBUTION OF TRACE ELEMENTS IN LIMESTONE SOILS OF CHINA

Zhu Qiqing, Yin Chuliang, Tang Lihua and Xu Junxiang
(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

Summary

Limestone soils are widespread in southern China. This paper deals with the contents of trace elements in limestone soils, i.e. rendzina, brown rendzina, terra rossa and yellow rendzina. The trace elements in soil investigated include boron, molybdenum, manganese, zinc, copper, cobalt, nickel, vanadium, chromium, lead and gallium, some of which are important to the normal plant growth and others are essential to animal health.

The trace elements in limestone soils are rather rich. The total contents of trace elements in these soils are: boron 20—210 ppm with an average of 97 ppm, molybdenum 0.32—7.35 ppm with an average of 1.92 ppm, manganese 37—9480 ppm with an average of 2260 ppm, zinc 54—570 ppm with an average of 236 ppm, copper 6—183 ppm with an average of 47 ppm, cobalt trace-70 ppm with an average of 27 ppm, nickel 2—450 ppm with an average of 92 ppm, vanadium 21—500 ppm with an average of 220 ppm, chromium 22—500 ppm with an average of 150 ppm, lead 17—280 ppm with an average of 57 ppm and gallium trace-50 ppm with an average of 21 ppm respectively.

The content of water soluble boron in the four limestone soils mentioned above is lower than the critical value by 0.5 ppm. The content of available molybdenum extracted by Tamm's solution is relatively high. The average content of available molybdenum is 0.20 ppm. The exchangeable manganese can not be detected but the easily reducible manganese content is very high. The content of available zinc extracted by 0.1 N CHL ranges from 0—9.8 ppm with an average of 1.5 ppm. The content of available copper extracted by 0.1 N HCl in four limestone soils is lower than the critical value.

The total contents of boron, zinc and copper in limestone soils are relatively higher but their available contents are generally lower than the critical values. The contents of availability of molybdenum and manganese in these soils are higher.

The contents of trace elements in limestone soils are much higher than those in limestone. This fact shows there existed the enrichment of the trace elements that in soil formation processes.

In the four limestone soils, the brown rendzina is the highest and the rendzina is the lowest in contents of trace elements.