

甘肃主要农业土壤中 Cu、Zn、Mn、 Fe 的形态及有效性研究*

邵煜庭 甄清香

(甘肃农业大学, 兰州 730070)

刘世铎

(甘肃省白银市农技推广中心)

摘 要

本文对甘肃省主要农业土壤中 Cu、Zn、Mn、Fe 的形态及其有效性进行了研究。结果表明, 供试土壤的全 Cu 含量范围为 22—24mg/kg, 全 Zn 为 73—74mg/kg, 全 Mn 为 542—772mg/kg, 全 Fe 为 35685—38355mg/kg。四种元素均以灌漠土的含量最低, 褐土最高。土壤中 Cu、Zn、Mn、Fe 的大部分以残留矿物态和氧化铁结合态存在。生物试验和统计分析表明, Cu、Zn、Mn、Fe 的交换态和松结有机态对植物最为有效, 以松结有机态的作用最大。

关键词 微肥, 形态, 有效性

土壤中 Cu、Zn、Mn、Fe 的形态及其有效性, 在很大程度上可以反映土壤中这些元素的供应能力, 是微肥合理施用的理论依据。国外对此进行了广泛的研究, 国内的研究也不少。土壤 Cu、Zn、Mn、Fe 的形态一般分为水溶态, 交换态, 有机态和矿物态等四种^[1]。有些学者采用土壤化学方法对其进一步区分为: (1) 以离子或有机络合物存在于土壤溶液中(水溶态); (2) 结合在土壤交换位上(交换态); (3) 与土壤有机质络合或螯合(有机态); (4) 在石灰性土壤上与碳酸盐结合(碳酸盐结合态); (5) 吸附或闭蓄于铁、铝、锰氧化物和水化物中(锰、铁氧化物态); (6) 嵌于矿物晶格中(矿物态)。并用不同的试剂连续提取测定各种形态 Cu、Zn、Mn、Fe 的含量。应用较多的分组有 6 级分组^[2], 7 级分组^[2, 7], 8 级分组^[3, 8]等。通过对土壤中 Cu、Zn、Mn、Fe 的形态与植物吸收利用间关系的研究, 有助于了解土壤中这些元素的供应容量和强度, 从而合理施用微肥。甘肃土壤中 Cu、Zn、Mn、Fe 曾进行过普查^[1], 但对其形态和有效性的研究, 尚未见报道。本文旨在对甘肃省主要农业土壤中 Cu、Zn、Mn、Fe 的形态和植物有效性进行研究, 为微肥的合理施用提供理论依据。

一、材料和方法

(一) 供试土壤和作物

* 甘肃省自然科学基金项目。文中数理统计得到农化教研室张仁陟老师的热情帮助, 特此致谢。

1) 甘肃土地勘测设计院、省土壤肥料工作站, 1987: 甘肃省土壤微量元素普查报告(铅印本)。

供试土壤系采自河西走廊灌漠土,中部黄绵土,陇东黑垆土和陇南褐土。其主要理化性质见表 1。供试作物为玉米。

(二) 分析方法

1. 土壤中 Cu、Zn、Mn、Fe 各形态的测定: 按韩凤祥等^[3]的分级方法进行。土壤经连续提取后, Cu、Zn、Mn、Fe 逐级依次分离为: 交换态 (EXC)、松结有机态 (WBO)、碳酸盐结合态 (CARB)、氧化锰结合态 (OXMn)、紧结有机态 (SBO)、无定形铁结合态 (AMORFe)、晶形铁结合态 (COXFe) 和残留矿物态 (RES) 共 8 种形态。各形态 Cu、Zn、Mn、Fe 含量用偏振塞曼原子吸收分光光度计 (日立 180-80) 测定。其中交换态铜和氧化锰结合态铜用石墨炉无焰测定,其余均用火焰测定。

表 1 供试土壤的主要理化性质

Table 1 Physical and Chemical properties of soil samples used in the pot experiment

土类 Soil type	物理性粘粒	有机质	碳酸钙					pH (H ₂ O 1:1)
	Physical clay (<0.01mm)	O. M.	CaCO ₃	DTPA-Mn	DTPA-Zn	DTPA-Cu	DTPA-Fe	
	g/kg		mg/kg					
灌漠土	282	16.0	106	7.8	0.3	1.0	10	8.36
黄绵土	318	12.5	127	16.1	0.2	0.6	14	8.04
黑垆土	342	14.5	55	10.9	0.5	1.0	9	8.41
褐土	542	9.8	12	14	0.2	0.5	6	8.25

2. 植株中 Cu、Zn、Mn、Fe 的分析: 盆栽试验收获的玉米幼苗,按地上部分和根系分别用玛瑙研钵研细,并全部通过 40 号尼龙筛。分别称样按常规法消化,消化液中的 Cu、Zn、Mn、Fe 含量用偏振塞曼原子吸收分光光度计测定,然后计算全植株的含量。

3. 土壤速效 Cu、Zn、Mn、Fe 用 DTPA 法测定;土壤全量是 Cu、Zn、Mn、Fe 含量和其他项目均按常规法测定。

盆栽试验及样品分析均用去离子水。

(三) 研究方法

1. 土培试验 将自然风干土全部通过 10 号尼龙筛的土壤,装入塑料盆 (13 × 15cm),每盆用土 2.0 千克。四个土类各设 CK,施磷、施磷+锰、铜和施锰、锌、铜 4 个处理,重复 3 次(共 48 盆)。磷处理为每千克土施 60mgP;微量元素处理为每千克土施 Mn 5mg, Cu 1mg, Zn 2mg (分别以 MnSO₄ · H₂O、CuSO₄ · 5H₂O、ZnSO₄ · 7H₂O 的水溶液施入);CK 处理加入等量的去离子水,拌匀,置温室条件下培育。用去离子水使土壤饱和后自然干燥,10 天左右交替一次,但不让水排出,共培育 120 天。培育结束时取样测定各形态的 Cu、Zn、Mn、Fe 和速效 Cu、Zn、Mn、Fe 含量。

2. 生物试验 温室培育后的土壤,以每千克 0.30gN 施入各盆中,混匀后,播种玉米每盆 4 粒,三叶期定苗 2 株,温室条件下生长 50 天。其间,浇灌去离子水。到期后整株收获,洗净,烘干,称重,并留作植株分析用。

二、结果与讨论

(一) 土壤中 Cu、Zn、Mn、Fe 各形态的含量

供试的灌漠土、黄绵土、黑垆土和褐土各形态 Cu、Zn、Mn、Fe 的含量及其分配系数(指某结合态的 Cu、Zn、Mn、Fe 的含量占其全量的百分数,它通常被作为衡量该元素富

表 2 供试土壤 Cu、Zn、Mn、Fe 的各形态含量 (mg/kg) 及分配系数(%)
 Table 2 Contents and distribution coefficients of different forms of Cu, Zn, Mn and Fe in the soil used in the experiment

形态 Form	灌溉土 Irrigated desert soil		黄绵土 Huangmian soil		黑垆土 Heilu soil		褐土 Cinnamon soil		含量范围 Content range (mg/kg)
	含 量 Content (mg/kg)	分配系数 Dist. Coef. (%)	含 量 Content (mg/kg)	分配系数 Dist. Coef. (%)	含 量 Content (mg/kg)	分配系数 Dist. Coef. (%)	含 量 Content (mg/kg)	分配系数 Dist. Coef. (%)	
Cu									
EXC	0.01	—	0.01	—	0.02	—	0.02	—	痕量
WBO	1.30	6.0	1.00	4.5	1.60	7.8	0.75	3.1	0.75—1.6
CARB	0.40	1.8	0.43	1.9	0.48	2.3	0.51	2.1	0.4—0.51
OXMn	0.06	0.38	0.06	0.27	0.03	0.15	0.11	0.45	痕量—0.11
SBO	0.14	0.65	0.11	0.5	0.14	0.68	0.26	1.1	0.11—0.26
AMORFe	4.70	21.8	2.70	12.2	3.10	15.1	1.40	5.8	1.4—4.7
COXFe	4.20	19.4	4.20	19.0	3.50	17.0	5.0	20.7	3.5—5
RES	11.10	51.4	14.80	66.9	13.30	64.9	17.60	72.7	11.1—17.6
总 和	21.90		23.30		22.10		25.60		22—25
全 量	21.60		21.10		22.50		24.20		(23)
Zn									
EXC	0.02	—	0.02	—	0.04	—	0.10	0.1	痕量—0.1
WBO	1.50	2.0	1.10	1.49	1.10	1.5	0.87	0.91	0.87—1.5
CARB	0.46	0.63	0.16	0.22	0.50	0.68	0.21	0.22	0.16—0.5
OXMn	0.13	0.18	0.18	0.24	0.18	0.24	0.35	0.36	0.13—0.35
SBO	0.23	0.32	0.74	1.0	1.60	2.2	1.80	1.88	0.23—1.8
AMORFe	4.70	6.4	2.50	3.4	3.30	4.5	0.90	0.94	0.9—4.7
COXFe	9.40	12.9	6.70	8.1	7.20	9.9	8.30	8.60	6.7—9.4
RES	54.80	61.4	61.80	83.5	60.60	83	80.40	83.7	44—80.4
总 和	71.20		73.20				92.90		71—93 (78)
全 量	73		74				94		73—94 (78)
Mn									
EXC	0.64	0.12	5.2	0.94	6.9	1.3	10	1.6	0.64—10
WBO	8.6	1.58	16.7	3.0	11.8	2.2	14	2.3	8.61—16.7
CARB	31	5.72	40.5	7.3	38.4	7.0	35.9	5.9	31—40.5
OXMn	75	13.8	67	12.0	97	17.7	124	20.3	67—124
SBO	27.4	5.1	26.8	4.8	59.5	10.8	198	32.3	26.8—198
AMORFe	38	7.0	32.7	5.9	33	6.0	27	4.4	27—38
COXFe	73	13.5	95.3	17.1	63	11.5	77	12.6	63—95.3
RES	260	48	315	56.5	205	37.5	215	35.1	205—315
总 和	531		599		604		780		531—780 (628)
全 量	542		586		597		772		542—772 (624)

续表

形态 Form	灌漠土 Irrigated desert soil		黄绵土 Huangmian soil		黑垆土 Heilu soil		褐土 Cinnamon soil		含量范围 Content range (mg/kg)
	含 量 Content (mg/kg)	分配系数 Dist. coef. (%)	含 量 Content (mg/kg)	分配系数 Dist. coef. (%)	含 量 Content (mg/kg)	分配系数 Dist. coef. (%)	含 量 Content (mg/kg)	分配系数 Dist. coef. (%)	
Fe									
EXC	0.04	—	0.08	—	0.08	—	0.1	—	痕量—0.1
WBO	8.9	—	7.1	—	11.9	—	16.8	—	7.1—16.8
CARB	20	0.08	15.5	0.05	15.3	0.05	18.7	0.05	15.3—20
OXMn	16	0.06	15.4	0.05	9.9	—	22.4	0.06	9.9—22.4
SBO	0.24	—	0.26	—	0.22	—	12.8	—	0.22—12
AMORFe	870	3.4	661	2.2	680	2.25	1112	2.9	661—1112
COXFe	2655	10.3	2038	2.63	2195	7.29	3722	9.8	2195—3722
RES	22215	86.2	28007	91.1	27205	90.3	33053	87.1	22215—33053
总 和	25785		30744						25785—37957 (31150)
全 量	25685		29510						25685—38355 (30697)

集程度的指标^[3]列于表 2。

1. Cu 供试的四种土类全铜含量非常接近,其含量范围为 22—24mg/kg,平均 22.6 mg/kg,与全国土壤的平均含量(22mg/kg)相当,略低于甘肃土壤的平均值(27.1mg/kg)。灌漠土 Cu 含量最低(22mg/kg),褐土最高(24mg/kg)。各土类的各种形态铜含量总和与各自全量铜测定值完全相符。

各土类的残留矿物态和氧化铁结合态铜明显高于其他形态,交换态铜最低,为痕量。

铜在四种土类各组分中的分配系数尽管不同,但其均以残留矿物>氧化铁>有机质>碳酸盐>氧化锰的次序递减。

2. Zn 除褐土的全锌含量明显高者(94mg/kg)外,其它三土类含量很接近,为 73—74mg/kg,平均为 78mg/kg,低于全国平均值(100mg/kg),略高于甘肃平均值(73mg/kg)。四土类各形态锌的总含量与其全量测定值也完全相符。

与铜的分配相类似,四种土类的残留矿物态锌和氧化铁结合态锌亦明显高于其他形态,交换态锌除褐土稍高外,其余土类亦为痕量。

锌在四种土类各组分中的分配顺序基本相一致,以残留矿物>氧化铁>有机质>碳酸盐>氧化锰的次序递减。

3. Mn 黄绵土和黑垆土的全锰量较接近,分别为 586 和 597mg/kg,灌漠土稍低为 542mg/kg,褐土明显高于其他土类,为 772mg/kg,平均 624mg/kg,低于全国平均值(710mg/kg),与全省平均值(624mg/kg)相当。各形态锰的总和与各土类全量锰的测定值基本相符。

锰在各形态中的含量分配,除仍以残留矿物态最高外,氧化锰结合态锰和有机态锰明

显增高,交换态锰亦明显高于铜、锌,以褐土尤为明显。

锰在各组分中的分配,除褐土的有机质和氧化锰高于氧化铁外,其它三土类基本一致,其顺序为: 残留矿物>氧化铁>氧化锰>有机质>碳酸盐>交换态。

4. Fe 黄绵土和黑垆土的全铁是较接近,分别为 29510 和 29240mg/kg,灌漠土最低为 25685mg/kg,褐土最高,为 38355mg/kg,平均为 30697mg/kg,低于世界土壤平均值(3.8%),与甘肃平均值(3%)相当。各形态铁的总和与各土类全铁量基本相符。

四个土类的铁主要分布于残留矿物态中,约占全量铁的 86—91%,次为氧化铁结合态铁。二者的含量总和占全量铁的 99.8%,其他形态的铁占不到全铁量的 0.5%。

铁在各土类的各形态中的分配顺序相一致,均是残留矿物>氧化铁>碳酸盐>氧化锰。

(二) 土壤中 Cu、Zn、Mn、Fe 的形态与植物吸收的关系

由盆栽试验可以看出,玉米幼苗对 Cu、Zn、Mn、Fe 的吸收存在较大差异,对 Cu 的吸收最少,Zn、Mn 次之,吸 Fe 最多(表 3)。对同一元素的吸收,不同土类间也存在着一定的差异,这种差异与土壤的性质,各形态的含量及有效性有关。

1. Cu 逐步回归分析表明,玉米幼苗全株的含铜量(y_1)主要与交换态铜和松结有机态铜最为密切。其回归方程 $y_1 = 9.53 + 180.81(\text{EXC-Cu}) + 4.99(\text{WBO-Cu})$, $n = 16$, $r^2 = 0.513$ 。

石灰性土壤溶液中的铜,有 98—99% 以有机络合物存在,有机络合作用使土壤溶液中的铜量提高了 100 倍^[9]。因此,玉米吸收的铜主要是交换态铜和松结有机态铜,而有机态铜对土壤有效铜的贡献很大。

2. Zn 在本研究条件下,玉米含锌量(y_1)主要与交换态锌、松结有机态锌和碳酸盐结合态锌有关。逐步回归表明,其与松结有机态锌最为密切,其方程为: $y_1 = 21.66 + 19.38(\text{WBO-Zn})$, $n = 16$, $r^2 = 0.38$ 。

3. Mn 玉米幼苗含锰量(y_1)与交换态锰、松结有机态锰和碳酸盐结合态锰有关。逐步回归分析表明,与松结有机态锰最密切,方程为: $y_1 = 96.67 + 3.69(\text{WBO-Mn})$, $n = 16$, $r^2 = 0.391$ 。

4. Fe 玉米幼苗含 Fe 量(y_1)与交换态铁、松结有机态铁和紧结有机态铁关系密切。逐步回归表明,其与松结有机态铁和紧结有机态铁尤为密切,其方程为:

$$y_1 = 3.18 + 0.186(\text{WBO-Fe}) + 0.26(\text{SBO-Fe}), n = 16, r^2 = 0.992。$$

(三) 土壤中 Cu、Zn、Mn、Fe 的形态与 DTPA 提取间的关系

石灰性土壤有效 Cu、Zn、Mn、Fe 的提取广泛采用 DTPA 法,提取测定的有效 Cu、Zn、Mn、Fe 含量(y_2)见表 3。将它与各形态含量进行回归分析,结果如下。

1. Cu 逐步回归分析表明,DTPA-Cu 与松结有机态铜和无定形铁结合态铜关系密切。其方程 $y_2 = 0.073 + 0.516(\text{WBO-Cu}) + 0.072(\text{AMORFe-Cu})$, $n = 16$, $r^2 = 0.86$ 。由回归系数可见,DTPA-Cu 与松结有机态铜更为密切,其与盆栽试验结果相一致。

2. Zn DTPA-Zn 与交换态锌和松结有机态锌关系密切,逐步回归方程为:

$$y_2 = -0.722 + 5.291(\text{EXC-Zn}) + 0.80(\text{WBO-Zn}), n = 16, r^2 = 0.652。$$

此与韩凤祥等^[3]的研究结果相一致。在锌素营养供应上,交换态锌对植物供应快,而松结

表 3 玉米幼苗 Cu、Zn、Mn、Fe 含量 (y_1) 及土壤 DTPA 提取的
Cu、Zn、Mn、Fe 含量 (y_2) (mg/kg)

Table 3 Contents of Cu, Zn, Mn and Fe in the corn edlings and the contents of Cu, Zn, Mn and Fe extracted by DTPA in the soils (mg/kg)

土 号 Soil No.	Cu		Zn		Mn		Fe	
	y_1	y_2	y_1	y_2	y_1	y_2	y_1	y_2
1	16.4	1.0	43	0.3	129	7.8	2216	4.8
2	16.2	1.1	27.3	0.2	118	8.0	1546	5.2
3	21.1	1.3	36	0.8	119	8.4	1804	5.0
4	22.8	1.3	60.9	0.7	126	7.9	2118	4.8
5	13.6	0.6	33.5	0.2	165	16.1	1314	4.5
6	14.3	0.6	38.2	0.2	216	16.9	1757	4.5
7	22.0	1.0	43.1	0.8	154	18.2	1991	4.7
8	23.1	1.0	50.6	0.8	153	19.4	1563	4.3
9	22.1	1.0	64	0.5	152	10.9	2844	5.5
10	19.5	1.0	37.8	0.7	155	11	2785	5.9
11	19.8	1.3	50.2	1.1	134	11.1	1951	5.5
12	25.7	1.3	94.9	1.9	149	10.2	2123	5.4
13	17.6	0.5	47.4	0.2	133	14	2998	9.6
14	17.0	0.5	31	0.1	148	14.4	2421	9.6
15	19.4	0.8	38.8	0.6	137	14.5	2834	9.4
16	20.3	0.7	50.8	0.5	131	13.7	2457	9.2
平均值	19.4	0.94	46.7	0.6	144	12.9	2235	6.1

有机态锌供应持久且对交换态锌起一定补给作用。当土壤中交换态锌含量降低时,松结有机态锌即提供锌源,当交换态锌高时,它又起贮存库的作用。同时,松结有机态锌还具有降低重金属毒性的作用。

3. Mn DTPA-Mn 与松结有机态锰、交换态锰和碳酸盐结合态锰显著相关。逐步回归表明,与松结有机态锰的关系最密切, $y_2 = 0.413 + 0.936(\text{WBO-Mn})$, $n = 16$, $r^2 = 0.963$ 。此与盆栽试验结果相一致。可以肯定水溶态和交换态锰是有效态的,但其含量较低,而有机态锰随着有机物分解而转入溶液中,或者以络合物的形态存在于溶液中,对植物的有效性较高^[4]。

4. Fe DTPA-Fe 主要与交换态铁、有机态铁和氧化锰结合态铁有关。逐步回归表明,与松结有机态铁和紧结有机态铁更为密切。其方程 $y_2 = 3.177 + 0.186(\text{WBO-Fe}) + 0.259(\text{SBO-Fe})$, $n = 16$, $r^2 = 0.992$ 。铁和其他微量元素一样,交换态铁和溶液中的铁一般是有效态,但土壤中这种形态的铁一般很少,尤其在氧化条件下和碱性土壤中就更少(表 2)。因此,有机态铁,尤其是松结有机态铁对植物铁素营养可能起着重要作用。

参 考 文 献

1. 南京农业大学主编,1988: 土壤农化分析(第二版)。171—172 页,农业出版社。
2. 蒋廷惠,胡霭堂等,1989: 土壤中锌、铜、铁、锰的形态与有效性的关系。土壤通报,20(5): 228—231 页。
3. 韩凤祥,胡霭堂等,1990: 我国某些旱地土壤中锌的形态及其有效性。土壤,22(6): 302—306 页。
4. 袁可能编著,1983: 植物营养元素的土壤化学。509 页,科学出版社。
5. 冉勇,1989: 黄土区土壤铜的形态及其可给性初步研究。土壤通报,20(5): 232—234 页。

6. Shuman L. M. and W. L. Hargrove, 1985: Effect of tillage on the distribution of manganese, Copper, Iron, and Zinc in soil fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, No. 5: 1117—1121.
7. Sing J. P., S. P. S. Karwasra et al., 1988: Distribution and forms of Copper, Iron, Manganese, and Zinc in calcareous soils of India. *Soil Science*, Vol. 146, No. 5: 359—365.
8. Mathur S. P. and M. Levesoue, 1988: Soil tests for Copper, Iron Manganese and Zinc in histosols: 2 The distribution of soil Iron and Manganese in sequentially extractable forms. *Soil Science*. Vol. 145, No. 2: 102—109.

STUDY ON FORMS AND AVAILABILITY OF Cu, Zn, Mn AND Fe OF PRINCIPAL AGRICULTURAL SOILS IN GANSU PROVINCE

Shao Yuting and Zhen Qingxiang

(*Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070*)

Liu Shiduo

(*Bayin Region Agricultural Technical Popularizing Centre, Gansu Province*)

Summary

In this work, the forms and availability of Cu, Zn, Mn and Fe of principal agricultural soils in Gansu Province were studied. The results showed that the contents of Cu, Zn, Mn and Fe in the experimental soils were 22—24mg/kg, 73—74mg/kg, 542—772mg/kg and 25685—38355mg/kg respectively. Of the four soil types tested the contents of Cu, Zn, Mn and Fe were the lowest in irrigated desert soil but the highest in cinnamon soil. Most of Cu, Zn, Mn and Fe in the soil occur in residual mineral form and bound to iron oxide (amorphous and crystalline). Both biological experiment and statistical analysis pointed that the exchangeable form and the form loosely bound to organic matter were the most available forms of Cu, Zn, Mn and Fe for plants.

Key words Trace fertilizer, Form, Availability