

# 石灰性紫色土锌的形态及有效性\*

高美荣 成延鳌 蒋明富

(中国科学院、水利部成都山地灾害与环境研究所 成都 610041)

**提 要** 石灰性紫色土中的锌形态有 8 种, 各形态锌的含量差异显著。土壤中的碳酸盐和有机质是主要吸锌载体。碳酸盐结合态锌是土壤中锌形态间转化的主要参与者。锌各形态中, 松结有机结合态锌和碳酸盐结合态锌是土壤中有有效锌 DTPA-Zn 的主要补给源。

**关键词** 石灰性紫色土 锌形态 有效性

石灰性土壤上作物缺锌是一个比较普遍的问题。由于地域性差异, 母质及成土过程的不同, 在不同的石灰性土壤中, 土壤组分对锌的吸附强度和容量不同, 加上土壤化学环境的影响, 使各形态锌的可移动性和对作物的有效性相差很大。因此研究了四川中北、西北分布面积较广、缺锌严重的石灰性紫色土中锌的形态分布, 以及各形态锌的有效性。

## 1 材 料 和 方 法

### 1.1 供试土壤

中国科学院盐亭紫色土农业生态试验站附近的石灰性紫色土, 采集 4 个重点剖面 and 11 个表层土壤, 共 30 个土样(表 1)。

### 1.2 锌形态分级方法

依据锌的分级区方法<sup>[1,2]</sup>, 结合石灰性紫色土锌的形态特征, 分为 8 个形态(表 2)。

### 1.3 数据处理

用最优变量组合回归分析。在选择最优组合变量时, 遵循以下原则: 1) 样本  $R^2$ ,  $R_a^2$  尽量大; 2)  $C-p$  值、 $s$  值尽量小; 3) 变量个数尽量少。以相关分析作参考, 建立合理的方程。

## 2 结 果 与 讨 论

### 2.1 石灰性紫色土中锌的形态分配特征

石灰性紫色土中各形态锌的分配极为不同, 现列出各形态锌的分配率(即指某结合态锌含量占全锌量的百分数, 表 3)。

由表 3 可见, 土壤中锌的 90% 余以 RES-Zn 和 COFe-Zn 的形态存在, 这与锌的地球化学特征有关。

低分配率的各形态锌: CAB-Zn (2.70%) 和紧 OM-Nn (2.35%) 分配率较高; OMn-Zn (0.81%) 和松 OM-Zn (0.72%) 的分配率次之; EX-Zn 的分配率最低, 多低于检测限。

\* 蒙金爱珍高级实验师对实验分析的指导和帮助, 特此致谢。  
本文收稿日期: 1996-08-13.

表1 土壤的一般理化性状

Table 1 Some physical and chemical properties of the soil

样号	层次	采样深度 (cm)	利用方式	pH 值	CaCO <sub>3</sub> (g/kg)	有机质 (g/kg)	CEC [cmol(+)/kg]	物理性粘粒 (<2μm)	全铁 (mg/kg)	全锰 (mg/kg)	全锌 (mg/kg)
1	A	0~16	植稻田	8.05	73.32	22.19	18.67	30.91	26180	584.6	74.47
2	P	16~19		8.30	33.73	7.59	17.16	26.62	24800	661.9	59.81
3	B <sub>1</sub>	20~30		8.10	74.96	7.59	18.68	32.52	29020	613.6	70.59
4	B <sub>2</sub>	40~50		8.25	65.14	8.25	23.55	42.55	29020	645.8	75.25
5		60~70		8.30	79.93	9.35	19.70	37.90	26480	484.1	62.88
6	C	>100		8.21	50.40	4.91	16.17	28.42	25640	516.6	73.69
7	A	0~14	旱地	8.01	99.00	13.02	20.41	35.77	34940	549.0	70.59
8	AB	20~30		8.11	104.83	7.81	20.65	37.90	29020	581.3	70.59
9	BC	45~55		8.20	87.49	5.61	22.22	39.10	32400	613.6	70.59
10	C	70~80		8.29	82.33	5.39	23.27	41.02	31550	597.5	80.70
11		>91		8.22	200.94	4.95	19.37	41.86	30710	516.6	74.47
12	A	0~6	林地	8.05	271.62	53.08	19.53	27.79	21440	467.8	59.04
13	AB	6~18		8.20	412.09	11.14	9.72	19.05	20600	448.3	53.69
14	BC	18~44		8.25	347.15	8.25	8.15	19.06	16428	419.0	46.09
15	C	>44		8.40	267.56	3.75	3.61	11.14	17261	419.0	37.05
16	A <sub>0</sub>	0~4	林地	7.98	114.17	48.40	22.09	34.30	31550	645.8	75.25
17	A	4~19		8.22	148.67	7.98	13.42	27.95	30710	645.8	74.47
18	B	19~50		8.28	96.21	5.72	21.02	57.11	43420	484.1	97.98
19	C	50~83		8.30	60.95	1.65	9.89	11.23	18095	789.5	59.04
20	A	0~14	旱地	8.20	150.95	11.99	18.40	32.19	29020	645.8	67.50
21	A	5~15		8.21	70.23	15.40	23.22	39.52	33240	661.9	74.47
22	A	0~10		8.10	98.34	13.75	20.72	38.48	27330	671.5	82.26
23	A	0~15	植稻田	7.98	84.01	30.73	22.02	45.76	32340	435.3	86.17
24	A	0~10	林地	8.11	139.58	17.33	18.24	22.59	18930	706.8	47.61
25	A	0~14	旱地	8.05	89.35	14.12	22.53	31.24	25640	467.8	76.03
26	A	0~14		8.25	63.86	13.61	16.01	31.99	29860	629.7	66.73
27	A	0~10		8.10	24.08	13.38	22.67	27.71	24800	710.0	70.59
28	A	0~11		8.15	21.25	14.71	27.87	50.08	28170	710.0	80.74
29	A	0~12	植稻田	8.10	73.62	20.72	20.49	31.82	24800	500.3	73.69
30	A	0~14	旱地	8.09	120.06	15.81	23.19	39.85	28170	587.8	89.31
最小值				7.98	21.20	1.65	3.61	11.14	16428	419.0	37.05
最大值				8.40	412.10	53.08	27.87	57.11	43420	789.5	97.98
平均值				8.17	120.20	13.94	18.76	33.11	27425	580.4	70.04

注: K<sub>1c</sub> 为下白垩统城壕岩群; J<sub>3p</sub> 为上侏罗统蓬菜组。

表2 土壤中各形态锌的连续提取法

Table 2 The sequential extraction procedure of various zinc fractions

步骤	提取形态	提取剂	土液比	条件
I	交换态 Ex-Zn	1mol MgCl <sub>2</sub> (pH=7.0)	1:4	恒温下振荡2h
II	碳酸盐结合态 CAB-Zn	1mol NaOAc-HOAc (pH=5.0)	1:15	恒温下振荡6h
III	松结有机结合态松 OM-Zn	0.1mol Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + 1mol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH=9.5)	1:20	振荡2h
IV	氧化锰结合态 OMn-Nn	1mol NH <sub>2</sub> OH·HCl (pH=2.0)	1:20	恒温下振荡半小时
V	紧结有机结合态紧 OM-Nn	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH=2.0) 与 1mol MgCl <sub>2</sub> (pH=7.0)	1:2.5 与 1:4	85℃±5℃水浴加热近干(两次)与恒温振荡2h
VI	无定形氧化铁结合态 AOF <sub>e</sub> -Zn	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (pH=3.25)	1:20	避光振荡4h
VII	晶形氧化铁结合态 COF <sub>e</sub> -Zn	0.04mol NH <sub>2</sub> OH·HCl-25% HOAc	1:2	96~100℃水浴加热, 操作两次(总土液比不变)
VIII	残留矿物态 RES-Zn	HF-HClO <sub>4</sub>		高温消煮

注: 粒径&lt;1mm 风干土样2.000g; 测定用的仪器为 WFD-Y 型原子吸收分光光度计。

表3 供试土壤中各形态锌的分配率(%)

Table 3 relative percentages (%) of various fractions of zinc in the soil tested

样号	利用方式	Ex-Zn	CAB-Zn	松 OM-Zn	OMn-Zn	紧 OM-Zn	AOFe-Zn	COFe-Zn	RES-Zn	DTPA-Zn
1	植稻田	—	3.57	0.68	1.14	3.29	2.18	19.94	74.46	0.60
2		0.15	1.87	0.67	1.20	4.21	1.72	24.01	74.87	0.43
3		0.20	1.37	0.71	0.89	3.39	2.12	27.94	64.39	0.40
4		—	1.29	0.72	0.60	4.73	3.18	26.99	65.04	0.36
5		—	2.77	0.70	0.80	2.96	3.05	26.00	67.64	0.46
6		0.16	0.69	0.60	0.98	3.19	1.80	25.38	72.21	0.68
7	旱地	0.24	2.35	0.34	1.08	2.72	2.55	18.91	72.36	0.71
8		0.14	1.26	0.34	0.04	2.11	1.88	17.64	77.33	0.50
9		0.06	0.95	0.57	0.71	2.11	2.29	20.53	71.82	0.45
10		0.15	1.10	0.37	0.62	1.97	2.08	19.31	77.01	0.64
11		—	2.74	0.35	0.43	1.10	3.13	16.53	80.85	0.63
12	K <sub>1</sub> c 林地	0.10	4.78	1.20	0.32	0.32	3.95	9.37	86.57	1.63
13		0.07	3.67	0.45	0.35	0.47	3.46	10.30	85.67	0.58
14		—	4.93	0.74	0.41	0.33	3.78	9.59	82.06	0.50
15		—	5.10	0.81	1.00	0.03	3.59	4.63	86.21	0.59
16	J <sub>2</sub> p 林地	—	4.05	1.63	0.66	1.63	1.61	14.21	80.00	1.71
17		—	2.03	0.32	0.55	1.02	1.14	16.18	84.46	0.35
18		—	1.69	0.11	0.51	1.49	0.87	14.53	79.64	0.22
19		—	2.95	0.36	0.69	1.46	1.15	13.99	79.81	0.47
20	旱地	—	3.96	1.88	0.74	2.76	1.88	18.24	74.15	0.64
21		—	3.59	0.81	1.02	3.29	2.34	16.53	76.74	0.67
22	植稻田	—	3.43	0.79	0.77	2.05	1.90	15.45	74.25	0.55
23		—	3.10	1.23	1.35	4.43	2.04	18.08	69.43	1.14
24	林地	—	3.97	0.92	0.67	0.38	3.02	7.94	79.14	0.74
25		0.05	2.49	0.53	0.88	2.79	1.43	14.43	82.16	0.66
26	旱地	—	2.49	0.94	1.41	2.79	1.72	21.71	71.60	1.06
27		0.08	2.35	0.85	1.13	3.75	1.20	16.69	81.19	0.86
28	植稻田	0.02	0.58	0.81	0.82	3.35	2.05	14.78	75.78	0.56
29		0.08	2.77	0.88	1.03	3.42	2.69	14.89	73.94	0.99
30	旱地	0.29	3.16	0.34	0.95	3.11	1.95	14.52	74.76	0.86
最小值		—	0.58	0.11	0.32	0.03	0.87	7.94	64.39	0.22
最大值		0.29	5.10	1.88	1.41	4.73	3.95	27.94	86.57	1.71
平均值		0.06	2.70	0.72	0.81	2.35	2.26	17.18	76.50	0.69

由于土壤性质及利用方式的不同,各土样间各形态锌含量存在较大差异,但锌在土壤组分中的分配次序仍有着较为明显的规律:RES-Zn(76.76%)>COFe-Zn(17.18%)>CAB-Zn(2.70%)>紧 OM-Zn(2.35%)>AOFe-Zn(2.26%)>OMn-Zn(0.81%)>松 OM-Zn(0.72%)>Ex-Zn,排位

表4 锌各形态排位频数

Table 4 The ordered frequency number of various zinc fractions

排位	Ex-Zn	松 OM-Zn	OMn-Zn	AOFe-Zn	紧 OM-Zn	CAB-Zn	COFe-Zn	RES-Zn
1	0	0	0	0	0	0	0	30
2	0	0	0	0	0	0	30	0
3	0	0	0	4	12	14	0	0
4	0	0	0	12	11	7	0	0
5	0	5	2	13	3	7	0	0
6	0	5	23	1	0	1	0	0
7	0	20	5	0	4	1	0	0
8	30	0	0	0	0	0	0	0

频数(即某结合态锌含量排在某一位置的次数)列于表4。其中 CAB-Zn、紧 OM-Zn 和 AOFe-Zn 之间的排位变动大;松 OM-Zn 和 OMn-Zn 之间的排位也稍有变动,这说明当土壤环境发生变化时,土壤中锌

转化可能主要在这些排位不稳定的形态间进行,并存在着动态平衡,且互为消长的关系。

与他人研究<sup>[3,4]</sup>的石灰性土壤中锌形态的分配特征相比较,本项研究中碳酸盐所结合与吸附的锌量明显较高(2.70%),而江苏粘土中0.56%、淤土中仅0.07%。这说明在石灰性紫色土中,碳酸盐含量及存在形式,对吸附锌的能力和容量的影响显得更为重要。

## 2.2 石灰性紫色土中锌各形态间的关系及其有效性

在石灰性紫色土中,锌各形态间不同程度地存在着平衡转换关系。为进一步了解这种关系及有效性,对各形态锌的分配率间及它们与 DTPA-Zn 之间进行最优组合变量回归分析,并参照相关分析,得出了相关矩阵及方程(表5~7)。

表 5 各形态锌的相对含量间的相关分析

Table 5 Correlation for different fraction relative percentages of zinc

锌的形态	CAB-Zn	松 OM-Zn	OMn-Zn	紧 OM-Zn	AOFc-Zn	COFc-Zn	RES-Zn
CAB-Zn							
松 OM-Zn	0.454*						
OMn-Zn	-0.126	0.171					
紧 OM-Zn	-0.511**	0.116	0.664**				
AOFc-Zn	0.481**	0.137	-0.337	-0.366*			
COFc-Zn	-0.640**	-0.077	0.402*	0.719**	-0.247		
RES-Zn	-0.576**	-0.047	0.406*	0.702**	-0.111	0.989**	

\* 为显著,  $R_{0.05}=0.361$ ; \*\* 为极显著,  $R_{0.01}=0.463$ 。

表 6 锌各形态间的最优回归方程

Table 6 Optimum regression equations for each fraction of relative percentages in relation to other zinc fractions

锌各形态含量间( $n=30$ )	
CAB-Zn	$= 3.01 + 1.22 \text{松 OM-Zn} + 0.453 \text{AOFc-Zn} - 0.129 \text{COFc-Zn}$ 检验 $F=16.68, R^2=0.658$
松 OM-Zn	$= -0.182 + 0.213 \text{CAB-Zn} + 0.139 \text{紧 OM-Zn}$ 检验 $F=7.49, R^2=0.374$
OMn-Zn	$= 0.217 + 0.655 \text{CAB-Zn} + 0.177 \text{紧 OM-Zn}$ 检验 $F=13.61, R^2=0.502$
紧 OM-Zn	$= 8.49 - 0.282 \text{CAB-Zn} + 1.94 \text{OMn-Zn} - 0.0906 \text{COFc-Zn}$ 检验 $F=24.70, R^2=0.740$
AOFc-Zn	$= 0.574 + 0.453 \text{CAB-Zn} - 1.26 \text{OMn-Zn} + 0.0732 \text{COFc-Zn}$ 检验 $F=6.56, R^2=0.431$
COFc-Zn	$= 57.4 - 1.37 \text{CAB-Zn} + 0.495 \text{紧 OM-Zn} - 0.490 \text{RES-Zn}$ 检验 $F=27.50, R^2=0.76$
RES-Zn	$= 94.0 - 2.52 \text{松 OM-Zn} - 1.38 \text{紧 OM-Zn} - 0.710 \text{COFc-Zn}$ 检验 $F=23.85, R^2=0.733$

$F_{(2,27)0.01}=5.49; F_{(3,26)0.01}=4.64$ 。

两种分析结果一致表明: CAB-Zn、松 OM-Zn、AOFc-Zn 间呈现出显著正相关关系; OMn-Zn、紧 OM-Zn、COFc-Zn 间亦呈显著正相关关系; 而 CAB-Zn 与后一组间却呈负相关关系, 显示出彼此的消长关系。可见, 在石灰性紫色土中, 参与锌形态间转化的主要是碳酸盐结合态, 起着强吸附态与弱吸附态间转化的桥梁作用。

与 DTPA-Zn 的相关分析表明: CAB-Zn、松 OM-Zn 与 DTPA-Zn 含量间表现出良好的正相关关系 ( $r=0.450, r=0.628$ ), 它们对有效态锌的贡献最大; 而在分配率间, CAB-Zn 与 DTPA-Zn 间并未有良好的相关性, 这说明成土母质及土壤环境的特点, 使碳酸盐对锌

产生较强的吸附固定作用,而使其不易被植物吸收利用,同时也证明了 CAB-Zn 在土壤中锌形态间转化的桥梁作用。

石灰性紫色土中因碳酸盐含量高,土壤发育度低,在锌营养的供应上,除 Ex-Zn 对植物供应较快外,松 OM-Zn、CAB-Zn 对于 DTPA-Zn 起有重要的补给作用。同时 AOfE-Zn 对 DTPA-Zn 也有一定贡献,它们一起调节控制着土壤中锌对作物的有效性。

表 7 DTPA-Zn 与锌各形态间的相关系数及最优回归方程

Table 7 Correlation number and optimum regression equations of available zinc(DTPA-ZN)with various zinc fractions

	CAB-Zn	松 OM-Zn	OMn-Zn	紧 OM-Zn	AOfE-Zn	COFe-Zn	RES-Zn
DTPA-Zn 含量	0.450*	0.628**	0.161	0.056	0.013	-0.048	0.166
最优回归方程	$= -0.181 + 0.144 \text{CAB-Zn} + 0.915 \text{松 OM-Zn}, F=10.36, R^2=0.434$						
DTPA-Zn(%)	0.346	0.588**	0.008	-0.098	-0.015	-0.224	-0.227
最优回归方程	$= -2.48 + 1.80 \text{EX-Zn} + 1.18 \text{松 OM-Zn} + 0.0297 \text{COFe-Zn}, F=6.09, R^2=0.413$						

$F_{(2,27)}0.01=5.49; F_{(3,26)}0.01=4.46.$

## 参 考 文 献

- [1] 蒋廷惠,胡儒堂,秦怀英. 土壤锌、铜、铁、锰形态区分方法的选择. 环境科学学报,1990,10(3),281~286.
- [2] 蒋廷惠,胡儒堂. 土壤锌的形态和分级方法. 土壤通报,1989,20(2),86~89.
- [3] 蒋廷惠,胡儒堂,秦怀英. 土壤锌的形态分布及其影响因素. 土壤学报,1993,30(3),260~266.
- [4] 韩凤祥,胡儒堂,秦怀英. 石灰性土壤环境中缺锌机理的探讨. 环境化学,1993,12(1),37~41.

## DISTRIBUTION AND AVAILABILITY OF ZINC FRACTIONS IN CALCAREOUS PURPLE SOILS

Gao Meirong Cheng Yanao Jiang Mingfu

(Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences

& Ministry of Water Conservancy Chengdu 610041)

### Abstract

Studies on the distribution and availability of zinc fractions in calcareous purple soils of Sichuan Province were carried out by using the sequential chemical extraction procedure. Results showed: 1. The fraction of zinc occurring in minerals and crystalline iron oxides accounted for over 90% of the total, and others less than 10%. Carbonates and organic matter are main carrying zinc matter in soils. 2. Bound to carbonates is the main participant of transformation between weak absorption and strong absorption. 3. Loose bound to organic matter and bound to carbonates are major supply sources of available zinc, along with bound to amorphous iron oxides manage availability zinc.

**Key words** calcareous purple soil, zinc fraction, availability