

旱改水对土壤铜含量及其有效性的影响研究*

丁维新 陈冬峰 刘元昌

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘要 旱改水对土壤 Cu 含量及其有效性的影响研究表明,代换态铜是土壤中 Cu 的强度因子,而晶形铁结合态铜和残留态铜为植物无效态铜且需经形态转化才有效,其他形态铜既是容量因子也是强度因子,其有效程度大致为无定形铁结合态铜>有机结合态铜>氧化锰结合态铜>碳酸盐结合态铜。旱改水促进碳酸盐结合态铜、氧化锰结合态铜尤其是残留态铜向代换态铜、无定形铁结合态铜和有机态铜转化,提高土壤铜有效性和可移动性,并使 Cu 淋溶损失,导致水旱轮作土壤耕层全 Cu 贫化。

关键词 赋存形态 有效性 形态转化 土壤 Cu 耕作方式

Effects of cropping system of the rotation of upland crop and rice on the total and available copper contents in soils.

DING Wei-Xin, CHEN Dong-Feng, LIU Yuan-Chang(Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008), *CJEA*, 2004, 12(3): 68~71

Abstract The study on the effects of cropping system transformation from upland farming to the rotation of upland crop and rice on the total and available copper contents in calcic concretion black soils shows that the Ex-Cu is the intensity factor of the available copper; the OM-Cu, AFeO-Cu, MnO-Cu and Carb-Cu are the capacity factor of the available copper; the Res-Cu and CFeO-Cu are unavailable for plants but can be activated under the artificial cultivation. The ratios of Res-Cu, CFeO-Cu, Carb-Cu and MnO-Cu to the total copper during the rotation of upland crop and rice decrease and on the contrary, those of OM-Cu, Ex-Cu and AFeO-Cu increase, which enable the copper to be more movable and available, and finally lead to the reduction of total copper contents in tilling layer due to leaching.

Key words Existing forms, Availability, Forms transformation, Soil copper, Cropping mode

植物中的 Cu 主要来自土壤,目前关于 Cu 进入土壤后可能造成环境污染及其防治对策的研究已多见报道,而有关土壤中 Cu 的化学行为及外界条件变化对其影响的研究尚少见报道。旱改水是提高作物单位面积产量的有效措施之一,但易引起土壤中元素化学行为发生变化。Cu 在水稻生产中的作用仅次于 Zn^[1],施用 Cu 肥可增加作物产量,且减轻亚铁毒害^[2]。因此研究旱改水对 Cu 化学行为的影响,对水稻生产和环境保护具有双重意义。

1 试验材料与方法

供试土壤采自江苏省泗洪县旱改水综合实验区,该区地势平坦,农田土壤尚未受到现代工业的污染,土壤性质基本受耕作方式、施肥和管理等农业措施的影响。在 15km² 范围内旱作和水旱轮作田呈穿插状分布,所有土壤均由古河湖相沉积物发育而成。土壤剖面样品采自 3 个较典型田块(三者相距<300m),剖面 A 为旱作土壤(从未种过水稻),剖面 B 为水旱轮作 8 年土壤,剖面 C 为水旱轮作 40 年土壤。土壤全 Cu 和有效态铜含量分别用 HClO₄-HF 消化和 DTPA 浸提,用原子吸收分光光度法测定。铜形态采用逐步连续分级法区分^[3]。试验温度为 25℃,液土比为 10:1。当每级形态铜浸提完毕后用称重法测定其残留液量,并从计算结果中扣除。

2 结果与分析

2.1 旱改水对耕层土壤全 Cu 及有效态铜含量的影响

我国土壤全 Cu 含量为 3~500μg/g,平均值为 22μg/g,且多分布于 20~40μg/g 间^[1]。砂姜黑土 Cu 含量变幅为 18.53~31.53μg/g,平均值为 24.6μg/g(见表 1),略高于全国平均值。与旱作土壤相比旱改水后耕层

* 江苏省农业重点开发研究项目

收稿日期: 2003-02-03 改回日期: 2003-03-12

表1 耕作方式对土壤全Cu与有效态铜含量的影响*

Tab.1 Effect of cropping system on the total and available copper contents in soils

耕作方式 Cropping system	样本/个 Sample	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Range	全Cu Total copper 平均/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Average	增加/% Increasing	变异系数 Variance	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Range	有效态铜 Available copper 平均/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Average	增加/% Increasing	变异系数 Variance
旱作	11	18.53~31.53	25.38±4.14a	—	0.16	10.32~0.74	0.56±0.12A	—	0.21
水旱轮作	19	20.18~28.46	24.14±2.12a	-4.89	0.09	1.00~1.82	1.45±0.21B	159	0.15
合计	30	18.53~31.53	24.60±3.05a		0.13	0.32~1.84	1.12±0.47		0.42

* A和B表示差异达1%极显著水平。

土壤全Cu含量发生明显变化,其含量范围和平均值均呈下降趋势,较早作土壤平均值下降4.89%,但未达显著水平,表明水旱轮作加速耕层土壤全Cu贫化。由表2可知若以底层土壤为对照,则旱作土壤中Cu发生明显表聚,且亚表层富集作用更强烈。水旱轮作土壤则相反,耕层表聚作用弱于淋溶损失,土壤全Cu呈贫化,而犁底层则强烈积聚,这一现象明显不同于石灰性和中性水稻土中所观察到的Cu稍微向下移动且富集表层的特点^[1]。砂姜黑土富含蒙

表2 土壤剖面全Cu含量的变化特征*

Tab.2 Copper distributions in the vertical profile of soils

剖面 Profile	土层/cm Soil	全Cu含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Cu content	增加/% Increasing	迁移系数* Transfer index	迁移累积率** Accumulation rate
旱作土壤	0~17	30.94	6.95	1.16	+0.16
	17~30	32.28	11.28	1.01	+0.01
	30~40	30.89	6.79	1.04	+0.04
	≥40	28.93	—	1.00	—
水旱轮作8年土壤	0~15	25.92	-0.69	1.02	+0.02
	15~40	21.01	-19.63	0.87	-0.13
	≥40	26.10	—	1.00	—
水旱轮作40年土壤	0~12	23.09	-4.33	0.92	-0.08
	12~24	30.28	25.70	1.19	+0.19
	24~54	26.42	10.09	1.13	+0.13
	≥54	24.09	—	1.00	—

* 迁移系数=(土层中Cu含量/土层中Ti含量)/(底层中Cu含量/底层中Ti含量)。** 迁移累积率=1-迁移系数, +为累积, -为迁移。

脱石,占粘土矿物总量的50%以上,湿润时膨胀率高达19%,干旱时收缩开裂并产生大量裂隙,为水分由平直裂隙表面直接向下扩散创造条件,因此旱改水初期耕层、亚表层和心土层中Cu均向下淋溶转移(剖面B),但随旱改水时间延续,犁底层逐渐形成,耕层向下淋移的Cu富集于犁底层和心土层(剖面C)。

土壤全Cu含量只能反映土壤Cu的储备和潜在供应能力,无法反映土壤对当季作物供应Cu的实际能力。试验表明所用提取剂不同而测得的有效态铜含量差异较大,用DTPA浸提获得的砂姜黑土有效态铜含量为0.32~1.82 $\mu\text{g}/\text{g}$,平均值为1.12 $\mu\text{g}/\text{g}$,远高于缺乏临界值0.20 $\mu\text{g}/\text{g}$,因此目前砂姜黑土发生缺Cu的可能性尚较小(见表1)。旱改水后砂姜黑土有效态铜含量较早作土壤发生明显变化,有效态铜含量变异系数缩小,平均值却增加,且极显著高于旱作土壤,故水旱轮作有利于土壤Cu的有效化。

2.2 旱改水对耕层土壤铜赋存形态的影响

表3 耕作方式对土壤铜赋存形态的影响*

Tab.3 Effect of cropping system on the copper forms in soils

剖面 Profile	土层/cm Soil	Ex-Cu 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Content	占全Cu/% Percentage	Carb-Cu 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Content	占全Cu/% Percentage	MnO-Cu 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Content	占全Cu/% Percentage	OM-Cu 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Content	占全Cu/% Percentage	AFcO-Cu 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Content	占全Cu/% Percentage	CFcO-Cu 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Content	占全Cu/% Percentage	Res-Cu 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Content	占全Cu/% Percentage
旱作土壤	0~17	—	0.00	0.09	0.29	0.12	0.39	0.21	0.68	3.61	11.67	10.78	34.84	16.13	52.13
	17~30	—	0.00	0.20	0.62	0.20	0.62	0.11	0.34	2.51	7.78	13.17	40.80	16.09	49.85
	30~40	0.18	0.58	0.30	0.97	0.01	0.03	—	0.00	2.24	7.25	10.51	34.02	17.65	57.14
	≥40	0.68	2.35	0.31	1.07	—	0.00	0.04	0.14	0.75	2.59	9.89	34.19	17.26	59.66
水旱轮作8年土壤	0~15	—	0.00	0.08	0.31	0.09	0.35	0.33	1.27	3.42	13.19	8.76	33.80	13.24	51.08
	15~40	—	0.00	0.36	1.71	—	0.00	—	0.00	0.95	4.52	10.10	48.07	9.60	45.89
	≥40	0.44	1.68	0.06	0.23	—	0.00	—	0.00	0.64	2.44	10.25	39.15	14.71	56.19
水旱轮作40年土壤	0~12	0.31	1.34	0.05	0.22	—	0.00	0.47	2.04	4.63	20.05	7.25	31.40	10.38	44.95
	12~24	0.17	0.56	0.01	0.03	0.05	0.17	0.14	0.46	3.22	10.63	7.85	25.92	18.84	62.22
	24~54	0.36	1.36	—	0.00	0.01	0.38	—	0.00	1.47	5.56	10.03	37.96	14.64	54.73
	≥54	0.03	0.12	—	0.00	—	0.00	0.02	0.08	0.67	2.78	7.82	32.46	15.55	64.55

* 表中—为未测出。

表4 土壤性质与铜形态的关系

Tab.4 Relationships between selected soil properties and copper forms in soils

项 目 Items	Ex-Cu	Carb-Cu	MnO-Cu	OM-Cu	AFeO-Cu	CFeO-Cu	Res-Cu
pH	-0.67*	-0.07	0.67*	0.01	0.14	0.13	-0.13
有机质	-0.19	-0.21	0.27	0.83**	0.93**	-0.28	-0.62*
无定形铁	-0.08	0.24	0.10	-0.80**	0.77**	0.62*	0.20
晶形铁	0.25	-0.34	0.24	0.36	0.36	-0.23	-0.15
氧化锰	0.08	0.29	0.32	-0.23	-0.45	0.60*	-0.14

* 为相关性达 5% 显著水平; ** 为相关性达 1% 极显著水平,下同。

土壤铜赋存形态因土壤组分构成、性质及其吸附、络合能力不同而存在很大差异,存在于原生或次生粘土矿物晶格中的铜和被粘土矿物强烈吸附而不再被植物吸收利用的残留态铜含量最高(达 $9.60 \sim 18.84 \mu\text{g/g}$),占土壤全 Cu 的 $44.95\% \sim 64.55\%$ (见

表3)。晶形铁结合态铜次之(为 $7.25 \sim 13.17 \mu\text{g/g}$),占土壤全 Cu 的 $25.92\% \sim 48.07\%$,再次为无定形铁结合态铜,其绝对含量为 $0.64 \sim$

$4.63 \mu\text{g/g}$,占土壤全 Cu 的 $2.44\% \sim 20.05\%$,3 种形态铜共占土壤全 Cu 的 90% 以上。代换态铜、碳酸盐结合态铜、氧化锰结合态铜和有机结合态铜通常占全 Cu 的 3% 以下,故绝大部分土壤铜是非扩散形式的,移动性越大的形态铜其相对含量则越小(土壤中铜形态分布特征

见文献[2,4,5,7~10]。土壤中铜赋存形态相对含量大致依次为残留态铜>晶形铁结合态铜>无定形铁结合态铜>有机结合态铜>代换态铜>碳酸盐结合态铜>氧化锰结合态铜。

表5 土壤有效态铜与各形态铜的关系

Tab.5 Relationships between available copper and copper forms in soils

铜形态 Copper forms	Avail-Cu	Ex-Cu	Carb-Cu	MnO-Cu	OM-Cu	AFeO-Cu	CFeO-Cu	Res-Cu
Avail-Cu	1							
Ex-Cu	0.30	1						
Carb-Cu	-0.31	-0.37	1					
OM-Cu	0.31	-0.09	0.16	1				
MnO-Cu	0.86**	0.20	-0.33	0.15	1			
AFeO-Cu	0.98**	0.33	-0.29	0.34	0.88**	1		
CFeO-Cu	-0.27	-0.36	0.48	0.62**	-0.42	-0.23	1	
Res-Cu	-0.15	-0.12	-0.06	0.18	-0.37	-0.14	0.21	1

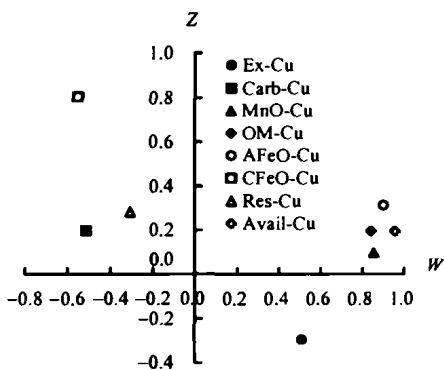


图1 土壤有效态铜与各形态铜的二维因子标记模式

Fig.1 Two dimensions of factor pattern of copper forms and available copper

土壤性质对铜赋存形态的影响较为复杂,由表4可知土壤 pH 值与代换态铜呈显著负相关,与氧化锰结合态铜则呈正相关。有机态铜和无定形铁结合态铜均随有机质含量增加而提高,后者因无定形氧化铁可强烈吸附有机质而阻碍氧化铁晶核的生长^[11],抑制 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的老化,使之不易转化为针铁矿或赤铁矿^[12]。无定形氧化铁含量则主要影响无定形铁结合态铜、有机态铜和晶形铁结合态铜含量。由表5可知有效态铜与各形态铜之间存在不同程度的关系,且不同形态铜之间也存在相互关系,有的甚至达显著或极显著水平。为排除各形态铜之间相互关系,把7种形态铜和有效态铜含量换算成少数几个彼此相对独立的综合指标进行计算(见图1),由图1可知砂姜黑土有效态铜主要来自代换态铜、有机态铜、无定形铁态铜和氧化锰态铜,其中代换态铜有效性最强,其他3种形态铜有效性依次为无定形铁态铜>有机态铜>氧化锰态铜(均兼具土壤中铜的强度因子和容量因子),对调控土壤铜储量和供给有十分重要作用,而晶形铁结合态铜、残留态铜和碳酸盐结合态铜则为无效铜。砂姜黑土旱改水后各形态铜占土壤全 Cu 比例渐发生变化(见图2),随种稻时间的延长,铁锰硅等氧化物与层状硅酸盐矿物在水分及有机质联合作用下经受溶解和配合物形成作用^[4],高价铁锰氧化物与其他含铁锰矿物经历因

机态铜>氧化锰态铜(均兼具土壤中铜的强度因子和容量因子),对调控土壤铜储量和供给有十分重要作用,

而晶形铁结合态铜、残留态铜和碳酸盐结合态铜则为无效铜。砂姜黑土旱改水后各形态铜占土壤全 Cu 比例渐发生变化(见图2),随种稻时间的延长,铁锰硅等氧化物与层状硅酸盐矿物在水分及有机质联合作用下经受溶解和配合物形成作用^[4],高价铁锰氧化物与其他含铁锰矿物经历因

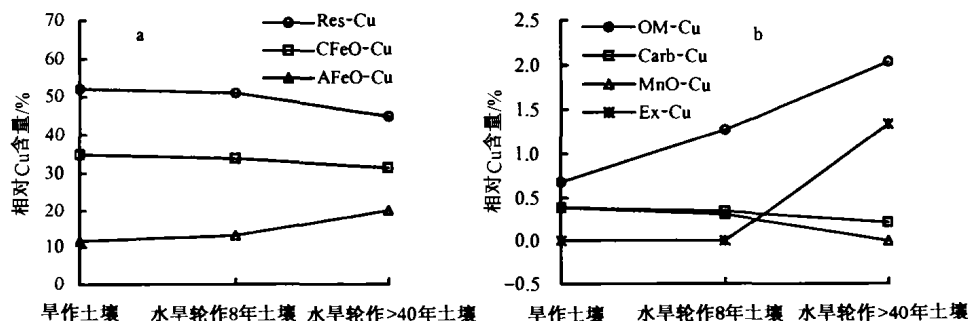


图2 耕作方式对土壤铜赋存形态的影响

Fig.2 Effect of cropping system on the copper forms in soils

水旱交替而引发的一系列还原和氧化作用以及由此产生 Fe 解,而高价锰活性又远大于高价铁。Fe 解引起层状硅酸盐中铝硅活化而成为无定形态^[5]。伴随铁锰氧化物还原溶解和层状硅酸盐崩解,与其结合的铜被逐步释放出来而进入溶液进行再分配,故氧化锰态铜所占比例随旱改水时间延续而降低,晶形铁态铜和残留态铜也缓慢下降。相反由于 Fe 活化以及旱改水引发的有机质分子量降低、结构简单化和功能基增多^[6],外加 pH 值趋中性^[1],使有机态铜、无定形铁态铜和代换态铜相对含量有所增加,分别较早作土壤提高 200%、71.81% 和 134%。碳酸盐结合态铜则随旱改水后碳酸盐的逐渐淋溶损失而降低。

3 小 结

砂姜黑土旱改水后土壤铜赋存形态发生剧烈变化,由植物无效的晶形铁结合态铜特别是残留态铜向有效性相对较高的无定形铁结合态铜、有机态铜和代换态铜转化,从而使土壤中活性较高的铜形态占全 Cu 比例由旱作土壤的 13% 升至水旱轮作土壤的 25.51%,这些形态铜尤其是有机态铜较残留态铜和晶形铁结合态铜更易遭受淋溶损失。土壤铜赋存形态转化清晰地阐明了水旱轮作土壤有效态铜含量高以及旱改水后耕层土壤全 Cu 含量降低的原因。

参 考 文 献

- 1 刘 铮. 中国水稻土. 北京:科学出版社,1992. 399~404
- 2 刘 铮. 微量元素的农业化学. 北京:中国农业出版社,1991. 233~257
- 3 丁维新. 铜锌镍锰赋存形态的土体变化特征研究. 生态农业研究,1995,3(1):28~33
- 4 武玫玲,陈家坊. 苏南水稻土对铜离子专性吸附的初步研究. 土壤学报,1981,18:234~242
- 5 陈家坊. 中国水稻土. 北京:科学出版社,1992. 155~171
- 6 林心雄,程励励. 中国水稻土. 北京:科学出版社,1992. 172~194
- 7 McClare D. S. The distribution of transition metal cations in spinels. J. Phys. Chem. Solids, 1957, 3:311~317
- 8 McLaren R. G., *et al.* The adsorption of copper by soil materials at low equilibrium solution concentration. J. Soil Sci., 1981, 32:247~256
- 9 Tranina S. J., Doner H. E. Heavy metal induced releases of manganese from a hydrous manganese dioxide. Soil Sci. Soc. AM. J., 1985, 49:317~321
- 10 Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants. Boca Raton Ann. Arbon. London: CRC Press, 1992
- 11 Schwertmann U., *et al.* The influence of organic compounds on the formation of iron oxide. Trans. 9th Int. Cong. Soil Sci., 1968, 1:645
- 12 Cornell R. M., Schwertmann U. Influence of organic anions on the crystallination of ferrihydrite. Clay and Clay Minerals, 1979, 27:402