

李朋飞, 吴衡, 管后春, 等. 淮北平原农用地土壤钼测定与分布特征及影响因素[J]. 岩矿测试, 2023, 42(2): 361-370. doi: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202202110020.

LI Pengfei, WU Heng, GUAN Houchun, et al. Molybdenum Distribution Characteristics in Soil of Agricultural Land in Huaibei Plain of Anhui Province and Influencing Factors[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(2): 361-370. doi: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202202110020.

淮北平原农用地土壤钼测定与分布特征及影响因素

李朋飞, 吴衡, 管后春, 徐锦龙, 王耀, 沈仕豪, 汪雅菲, 葛海影
(安徽省地质调查院, 安徽 合肥 230001)

摘要: 钼作为植物固氮酶、硝酸还原酶与人体多种酶辅基的重要组成成分, 对维持植物生长发育和人体健康具有重要作用。研究农用地土壤钼含量分布及其影响因素对土壤科学施肥、土壤钼有效性提升具有重要的现实意义。安徽省淮北平原位于中国华北平原缺钼土壤区, 目前缺乏对该地区土壤钼含量及其驱动因素的系统研究。本文以淮北平原典型土壤区 511km² 为研究区域, 按照 1 件样品/km² 采集 0~20cm 深度表层土壤样品, 采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)等方法测定表层土壤中全钼、有效钼、TF_{e2}O₃、Al₂O₃、SiO₂、P、Mn 及有机质含量与 pH 值等指标含量; 利用统计学、相关性分析等方法系统研究土壤中全钼、有效钼含量和分布特征, 并对制约土壤中全钼、有效钼分布特征的主要因素进行了探讨。结果表明: ①砂姜黑土中全钼和有效钼含量以缺乏为主, 全钼、有效钼缺乏土壤比例分别高达 93.3%、87.3%; 全钼含量主要受土壤 pH 值、Mn、TF_{e2}O₃、P 及硅铝率(即土壤中氧化硅和氧化铝含量的比值)的影响, pH 值、有机质为制约砂姜黑土有效钼含量较低的重要因素, pH 值、有机质与有效钼之间的相关系数分别为-0.310、0.117; ②潮土中全钼较缺乏、中等、较丰富土壤比例分别为 31.2%、28.4%、21.1%, 全钼含量主要受 Mn、P、有机质的影响; 有效钼缺乏土壤比例为 86.2%, 全钼含量低是有效钼含量缺乏的主控因素。综上所述, 研究区土壤中有效钼含量总体缺乏, 建议当地综合考虑土壤有效钼含量及其主要制约因素进行科学施肥, 针对砂姜黑土应注重施用有机肥, 潮土应合理施用钼肥。

关键词: 农用地; 钼; 电感耦合等离子体质谱/发射光谱法; 生物有效性; pH; 有机质; 安徽省淮北平原

- 要点:**
- (1) 根据空间分布特征, 结合相关性分析, 揭示了研究区潮土和砂姜黑土有效钼含量缺乏的现象及其主要驱动因素。
 - (2) 土壤全钼含量分布主要受成土母质制约, 土壤有效钼含量受地质背景和土壤理化性质共同影响。
 - (3) 土壤钼的生物有效性主要受土壤 pH 值、有机质、全钼的影响。

中图分类号: S151.93; O657.63; O657.31 **文献标识码:** A

有关土壤微量营养元素含量分布、生物有效性及其驱动机制的研究是土壤学、生态学、地球化学等学科研究的一个热点^[1-5]。土壤是植物所需营养元素的主要供给者, 钼(Mo)是植物必需的微量元素, 对提高农产品产量、品质及增强作物抗逆性等具有重要作用^[6-9]。钼又是人体多种酶辅基的重要成分, 通

过参与调控糖类、脂肪、蛋白质等代谢维持人体健康^[10-11]。土壤缺钼会引起小麦与大豆产量、品质及其籽粒中钼含量下降^[8,12], 食物中钼缺乏能够导致食管癌、克山病、心肌梗塞等疾病发生^[13-15]。中国缺钼土壤(有效钼含量低于 0.15mg/kg)主要分布于黄土高原、华北平原及长江中下游平原, 其中安徽省淮北

收稿日期: 2022-02-11; 修回日期: 2022-02-23; 接受日期: 2022-03-26

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“安徽淮北—亳州地区多目标地球化学调查”(12120113000300); 安徽省公益性地质工作项目“1:5万楚店集、高炉集、江集和望町集幅覆盖区综合地质调查”(2016-g-3-32)

作者简介: 李朋飞, 高级工程师, 主要从事环境地球化学调查及研究。E-mail: lipengfei1822@163.com。

平原位于华北平原缺钼土壤区^[16],因此研究该地区农用地土壤中钼的含量分布及其生物有效性,对于土壤科学施肥、维持人体健康具有现实意义。

土壤中全钼含量主要受成土母质、土壤pH值、有机质等因素制约^[17-19],有效钼主要受土壤类型、pH值等因素影响^[20]。朱宇通^[21]通过对表层土壤中钼与pH值、有机质、 Fe_2O_3 等土壤理化指标进行相关性分析,研究了土壤钼含量的主要影响因素。刘鹏等^[22]研究表明土壤中全钼主要受成土母质、土壤类型制约,有效钼主要受全钼含量、土壤质地、pH值及有机质的影响。夏炎等^[23]研究认为土壤全钼含量和pH值是影响农作物中钼含量的重要因素。1994年张继榛^[24]研究指出安徽省土壤有效钼含量主要受成土母质、施磷、连年种植作物等因素的影响,其中,黄土母质与紫色砂岩发育的土壤有效钼含量较低,此类母质发育的土壤约90%有效钼含量缺乏。当前对制约土壤中有益元素钼含量分布的主要因素的认识存在一定的差异,且缺乏对安徽省淮北平原缺钼区土壤钼含量、分布及其驱动因素的系统研究。

本文基于土地质量地球化学调查数据,以及采用电感耦合等离子体质谱法测定的土壤全钼、有效钼以及pH值等指标含量,利用统计学、相关性分析等方法,研究淮北平原典型农用地土壤中全钼、有效钼的含量、分布及其主要驱动因素,提出土壤钼有效性提升建议,以期为地方土壤科学施肥、提升土壤钼生物活性提供科学依据。

1 研究区概况

研究区位于安徽省西北部、淮北平原腹地,处于亳州市涡阳县、利辛县与蒙城县交汇区域,总面积为511km²。地势由西北向东南微倾,海拔为26.5~33.5m,地面自然坡降为1/9000。属暖温带半湿润季风气候区,四季分明,常年主导风向为东南风(夏季),次之为西北风(冬季)。年平均日照2140h,平均气温14.6℃,无霜期218天,平均降水量830mm。安徽淮北平原成土母质以中晚更新世黄土母质和河流冲积物为主,研究区分布有黄土母质和河流冲积物两种成土母质(图1)。黄土母质发育形成潮土,河流冲积物发育为砂姜黑土。土地利用现状以旱地为主,局部为城镇居地,主要种植小麦(冬季)、黄豆和玉米(秋季)。

2 实验部分

2.1 土壤样品采集

土壤样品采集方法及质量要求执行《多目标区域地球化学调查规范(1:250000)》(DZ/T 0258—2014)。按网格化布设样点(图1),样点密度为1个点/km²。在设计点附近3个农用地块内各采集1件土壤子样等量组合成一件样品,采样深度为0~20cm,去除植物根茎、砾石等杂质,样品原始质量约为1kg。样品经自然风干后,全部过10目筛,送至实验室分析。共采集表层土壤样品511件。

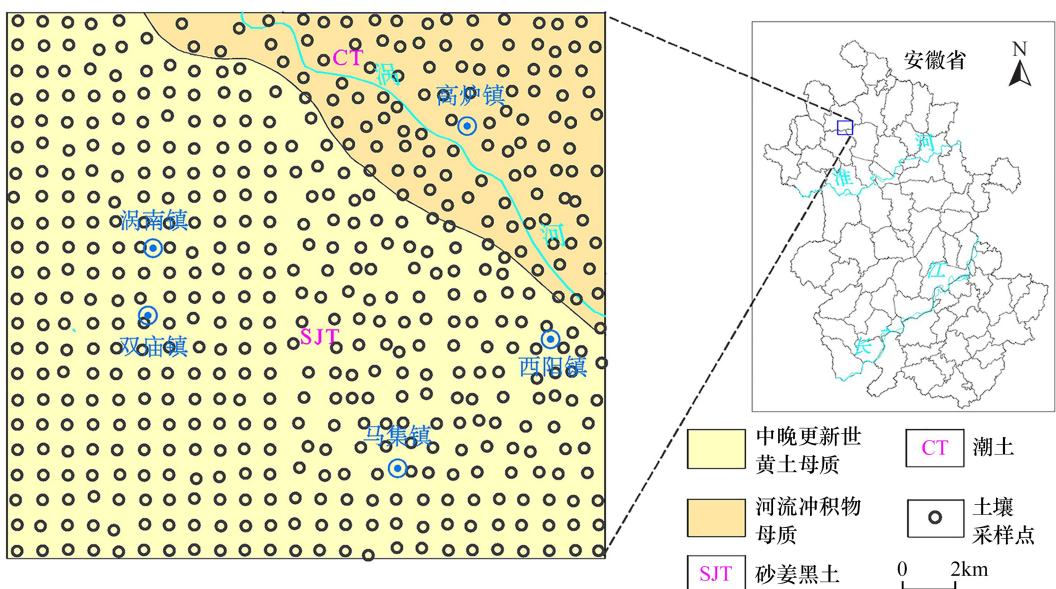


图1 研究区地理位置及采样点位图

Fig. 1 Geographical location and soil sampling sites in the study area.

2.2 土壤样品分析测试

2.2.1 元素全量测试方法

采用 $K_2Cr_2O_7$ 氧化还原容量法测定有机质,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定全钼。采用粉末压片-X射线荧光光谱法(XRF)测定 TFe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、P及Mn。采用电位法测定土壤pH值(水土比2.5:1)。各指标分析测试的检出限见表1。按照“样品性质相似、元素含量相近”的原则,选择土壤国家一级标准物质GBW07404、GBW07407、GBW07408、GBW07423、GBW07426、GBW07446、GBW07450、GBW07451、GBW07453~GBW07456 监控土壤全钼、 TFe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、P及Mn的分析质量。采用土壤国家一级标准物质GBW07460、GBW07461、GBW07415a、GBW07416a 监控pH值的分析质量。各指标检出限、准确度及精密度合格率均为100%,均达到了《多目标区域地球化学调查规范(1:250000)》(DZ/T 0258—2014)的要求。

表1 土壤中全钼、有效钼等指标分析测试的检出限

Table 1 Detection limit of total molybdenum, available molybdenum and other indicators in soil

分析指标	检出限	分析指标	检出限
全钼	0.2mg/kg	SiO_2	0.05%
有效钼	0.005mg/kg	P	8mg/kg
TFe_2O_3	0.05%	Mn	5mg/kg
Al_2O_3	0.05%	pH	0.1

2.2.2 土壤有效钼测试方法

根据《森林土壤有效钼的测定》(LY/T 1259—1999),土壤样品经草酸-草酸铵溶液浸取后,采用全谱直读电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定土壤有效钼含量。采用了土壤国家一级标准物质GBW07458、GBW07459、GBW07460、GBW07415a 监控分析质量。有效钼报出率为100%,准确度和精密度合格率分别为100%、99%,均达到了《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)的要求。

2.3 数据处理

使用Excel2013进行描述性统计,采用SPSS19.0进行相关性分析。采用Mapgis67编制地理位置图、采样点位图与GeoIPAS V4.0软件的三角剖分绘图模块编制土壤元素空间分布图。

2.4 土壤钼丰缺等级划分

根据《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)规定,将土壤全钼含量分为:一等(丰富, >0.85 mg/kg)、二等(较丰富, $0.65\sim0.85$

mg/kg)、三等(中等, $0.55\sim0.65$ mg/kg)、四等(较缺乏, $0.45\sim0.55$ mg/kg)及五等(缺乏, ≤ 0.45 mg/kg);将土壤有效钼含量分为:一等(丰富, >0.30 mg/kg)、二等(较丰富, $0.20\sim0.30$ mg/kg)、三等(中等, $0.15\sim0.20$ mg/kg)、四等(较缺乏, $0.10\sim0.15$ mg/kg)及五等(缺乏, ≤ 0.10 mg/kg)。

3 结果与讨论

3.1 土壤钼含量特征

研究区全区和不同类型土壤全钼、有效钼等相关指标统计参数见表2。元素含量特征可根据变异系数分为:均匀分布(变异系数 <0.25)、较均匀分布(变异系数在 $0.25\sim0.50$)、弱分异分布(变异系数在 $0.50\sim0.75$)、分异分布(变异系数在 $0.75\sim1.00$)及强分异分布(变异系数 ≥ 1.00)^[25]。

从表2可知,潮土(河流冲积物母质)全钼含量为砂姜黑土(黄土母质)全钼含量的1.33倍,且土壤全钼均呈均匀分布(变异系数 <0.25),表明土壤全钼含量明显受成土母质、土壤类型制约。刘铮等^[16]研究表明中国土壤钼含量因土壤类型而异,并受成土母质的影响,其中黄土母质土壤全钼含量为 $0.4\sim0.8$ mg/kg(平均值 0.7 mg/kg),潮土全钼含量为 $0.5\sim2.6$ mg/kg(平均值 0.8 mg/kg),这与本文研究结果一致。研究区土壤全钼含量中位数为中国表层土壤钼背景值(0.67 mg/kg)^[26]的 0.64 倍,与安徽省江淮流域表层土壤背景值(0.48 mg/kg)^[25]接近。

养分元素的有效量和有效度(元素有效量与其全量的百分比)能够反映不同地球表生环境下土壤中元素的可利用程度及影响因素^[5,27]。潮土有效钼(中位数 0.074 mg/kg)为姜砂姜黑土有效钼(中位数 0.057 mg/kg)的 1.30 倍(表2),而潮土钼有效度(中位数 13.59%)略低于砂姜黑土钼有效度(中位数 13.64%),这表明土壤有效钼含量不完全受全钼制约。张继榛^[24]研究表明安徽省河流冲积物母质形成的土壤(如潮土)有效钼含量为 $0.127\sim0.149$ mg/kg,黄土冲积物发育的土壤(如姜砂姜黑土)有效钼含量为 $0.048\sim0.052$ mg/kg,其中,黄土冲积物发育的土壤有效钼含量与本文研究结果接近,而河流冲积物母质土壤与本文研究结果差异较大,这可能与张继榛的研究范围涉及水系较多有关。潮土中有效钼呈较均匀分布(变异系数在 $0.25\sim0.50$),姜砂姜黑土有效钼呈弱分异分布(变异系数在 $0.50\sim0.75$)。

表 2 研究区土壤全钼、有效钼及其相关理化指标含量参数

Table 2 Contents of the total molybdenum and available molybdenum and its related physical and chemical indicators in soil of the study area

成土母质	土壤类型	参数	全钼 (mg/kg)	有效钼 (mg/kg)	钼有效度 (%)	相关土壤理化性状指标					
						P (mg/kg)	TFe ₂ O ₃ (mg/kg)	Mn (mg/kg)	有机质 (%)	pH 值	硅铝率
全区 (N=511)		最小值	0.33	0.025	3.68	352	4.11	301	0.43	4.90	3.76
		最大值	0.99	0.680	88.25	1591	6.20	1096	3.24	8.51	5.70
		算术平均值	0.46	0.072	15.94	741	4.81	634	1.76	-	4.88
		中位数	0.43	0.061	13.64	699	4.69	624	1.76	7.31	4.97
		标准离差	0.09	0.05	8.81	211.96	0.45	134.57	0.39	1.04	0.41
		变异系数	0.21	0.64	0.55	0.29	0.09	0.21	0.22	0.15	0.08
黄土母质 (N=402)	砂姜黑土	最小值	0.33	0.026	5.06	352	4.11	301	0.48	4.90	4.34
		最大值	0.87	0.680	88.25	1276	5.40	1096	3.24	8.51	5.70
		算术平均值	0.42	0.070	16.51	671	4.65	592	1.72	-	5.03
		中位数	0.42	0.057	13.64	648	4.60	600	1.71	6.81	5.04
		标准离差	0.05	0.05	9.56	156.14	0.26	108.85	0.39	1.00	0.27
		变异系数	0.12	0.71	0.58	0.23	0.06	0.18	0.23	0.15	0.05
河流冲积物 (N=109)	潮土	最小值	0.34	0.025	3.68	612	4.73	511	0.43	7.04	3.76
		最大值	0.99	0.151	26.84	1591	6.20	974	2.59	8.45	4.98
		算术平均值	0.57	0.077	13.84	998	5.42	786	1.90	-	4.35
		中位数	0.56	0.074	13.59	989	5.38	800	1.90	8.15	4.34
		标准离差	0.12	0.02	4.61	191.97	0.49	108.87	0.38	0.16	0.38
		变异系数	0.21	0.31	0.33	0.19	0.09	0.14	0.20	0.02	0.09

注：硅铝率为 $w(\text{SiO}_2)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ，钼的有效度指土壤中有效钼占全钼含量的比例。

3.2 土壤全钼和有效钼分布特征

研究区土壤全钼、有效钼空间分布如图 2 所示。从图 2a 可知，研究区土壤全钼空间分布格局比较明显，土壤界线以北发育于河流冲积物母质的潮土全钼总体为高背景分布，南部由黄土母质形成的砂姜黑土全钼以低背景为主。土壤中全钼含量受成土母

质的影响，不同土壤类型钼含量差异较大^[16,28]；黄土母质和黄土性物质发育的各种土壤中全钼含量较低，因为黄土母质组成矿物以含钼较低的石英、长石、云母和碳酸岩碎屑为主^[16]。因此，研究区土壤全钼分布受成土母质、土壤类型制约。

土壤中全钼含量代表钼的总储量，它可以反映

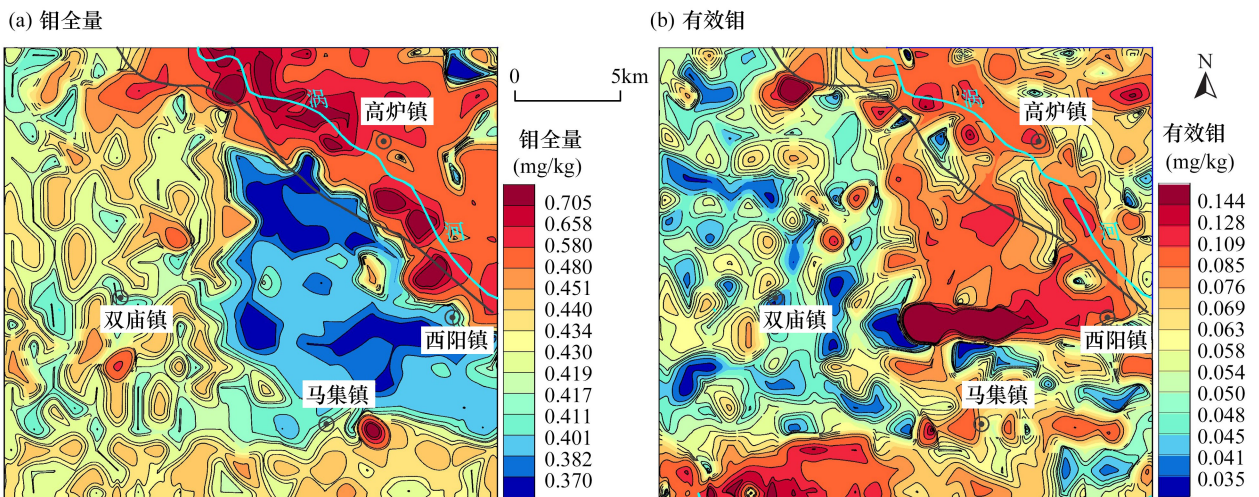


图 2 研究区土壤全钼、有效钼空间分布

Fig. 2 Spatial distribution characteristics of total molybdenum and available molybdenum in soil of the study area.

出土壤中钼的潜在供应能力,但不宜以全钼含量评价土壤钼的供给能力,而有效钼含量状况能够反映土壤对植物的供给水平。由图 2b 可以看出,潮土表层土壤中有效钼分布以高背景为主,其分布模式与全钼耦合较好,反映了潮土中有效钼含量分布受全钼的制约。土壤中全钼含量是有效钼的基础,它与有效钼在多数情况下存在较好的相关性^[22],本文研究结果与此一致。砂姜黑土表层土壤中有效钼呈“西低、东高”的分布特征,与全钼空间分布没有明显耦合关系。研究区砂姜黑土有效钼含量与土壤 pH 值、有机质显著相关(表 3),张璐等^[29]、董国政等^[30]研究发现土壤 pH 值、有机质是影响有效钼含量的关键因素。所以土壤 pH 值和有机质为制约砂姜黑土有效钼空间分布差异的重要因素。

3.3 土壤钼含量丰缺程度

研究区潮土与砂姜黑土中全钼、有效钼丰缺比例见图 3。由图 3a 可知,潮土全钼含量以较缺乏为主,占 31.2%,其次为中等、较丰富土壤,其土壤面积比例均超过了 20%。潮土有效钼以缺乏为主,有效钼缺乏土壤占潮土总面积的 86.2%。由图 3b 可知,研究区砂姜黑土全钼、有效钼含量均以缺乏为主,全钼、有效钼缺乏土壤分别占 93.3%、87.3%。

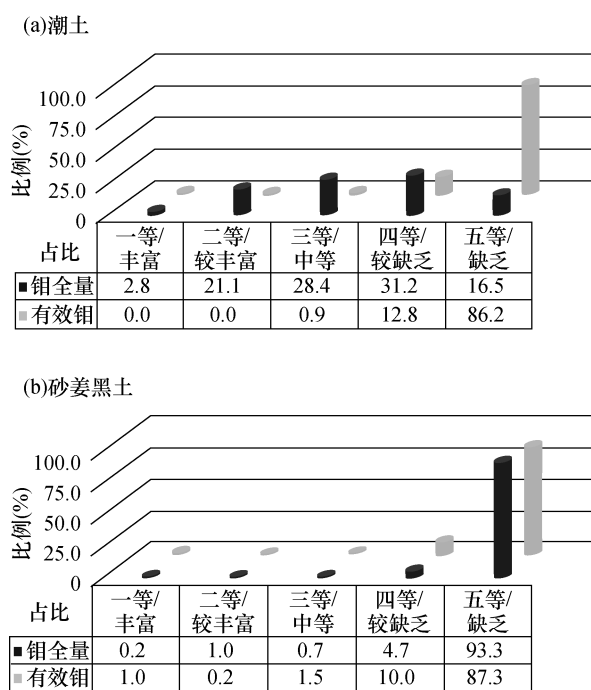


图 3 (a) 潮土与 (b) 砂姜黑土全钼、有效钼丰缺比例

Fig. 3 Proportion of rich and deficient soil area of total molybdenum and available molybdenum in (a) fluvo-aquic soil and (b) lime concretion black soil.

3.4 影响土壤钼含量的主要因素

土壤全钼、有效钼、钼的有效度等指标相关性系数见表 3。从表 3 中的数据可以看出,潮土中全钼含量主要与 Mn(相关系数 $r=0.611$) 呈显著正相关,其次与 P($r=0.330$)、有机质($r=0.205$)、pH 值($r=0.194$) 具有一定正相关性。砂姜黑土中全钼含量与 pH 值($r=0.268$)、Mn($r=0.213$)、 TFe_2O_3 ($r=0.189$) 及 P($r=0.153$) 具有一定正相关性,与硅铝率($r=-0.199$) 呈负相关。土壤中全钼与 TFe_2O_3 、有机质具有显著正相关关系^[31],与 pH 值呈显著正相关^[30,32],本文研究结果与此一致。其中,Fe、Mn 等氧化矿物对土壤中钼具有较强的吸附能力,能够通过专性吸附将钼酸根离子固定于其晶格内^[22],在一定酸碱度范围内 pH 值增大有利于土壤中带正电荷的铁锰氧化物能吸附固定钼酸根离子(MoO_4^{2-})^[33],有机质主要通过络合作用和吸附作用固定土壤中的钼^[29]。由于 P、Mo 阴离子之间存在竞争性吸附(土壤对钼酸根离子 MoO_4^{2-} 比磷酸根离子的吸附力小),通常情况下土壤中 P 与 Mo 呈负相关^[34-35],汪新民^[36]研究指出潮土对 Mo 的吸附量随着磷酸盐浓度增加而降低,与本文研究结果不同,这可能是受到土壤性质、P 含量及 pH 值的影响,土壤中 P 对 Mo 的有效性有促进、抑制的双重作用^[35]。

潮土有效钼与全钼($r=0.166$) 具有一定正相关性;砂姜黑土有效钼与 pH 值($r=-0.310$) 呈负相关,与有机质($r=0.117$) 呈正相关(表 3)。潮土钼的有效度(有效钼/全钼)与 Mn($r=-0.549$)、与全钼($r=-0.478$) 呈显著负相关,与有效钼($r=0.751$) 呈显著正相关;砂姜黑土钼的有效度与土壤 pH 值($r=-0.373$)、与有效钼($r=0.965$) 具有显著相关性。如 3.2 节所述,土壤中全钼含量是有效钼的基础,通常情况下全钼与有效钼呈正相关^[22]。张璐等^[29]研究指出土壤有效钼与 pH 值呈负相关;董国政等^[30]研究表明当有机碳含量低于 30mg/g 时,土壤有效钼与有机质呈正相关,这与本文研究结果一致。因此,全钼为制约潮土有效钼含量的重要因子,科学施用钼肥有利于提升潮土钼的有效性。pH 值与有机质为砂姜黑土有效钼含量较低的重要驱动因子,鉴于该地区表层土壤酸化趋势明显^[37],合理地施用有机肥是提升砂姜黑土钼生物有效性的有效措施。

表3 土壤中全钼、有效钼等指标含量的相关系数

Table 3 Correlation coefficients between total molybdenum, available molybdenum and other physical and chemical indexes in soil

土壤类型	指标	全钼	有效钼	钼的有效度	P	TFe ₂ O ₃	Mn	有机质	硅铝率	pH
潮土 (N=109)	全钼	1.000								
	有效钼	0.166**	1.000							
	钼的有效度	-0.478**	0.751**	1.000						
	P	0.330**	0.090	-0.184	1.000					
	TFe ₂ O ₃	0.031	-0.123	-0.157	-0.096	1.000				
	Mn	0.611**	-0.160	-0.549**	0.245*	0.415**	1.000			
	有机质	0.205*	-0.104	-0.223*	0.450**	0.237*	0.450**	1.000		
	硅铝率	-0.082	0.090	0.164	0.046	-0.984**	-0.431**	-0.239*	1.000	
	pH	0.194*	0.000	-0.234*	-0.023	0.125	0.074	-0.303**	-0.169	1.000
	砂姜黑土 (N=402)	全钼	1.000							
有效钼		0.067	1.000							
钼的有效度		-0.128*	0.965**	1.000						
P		0.153**	-0.075	-0.075	1.000					
TFe ₂ O ₃		0.189**	-0.058	-0.095	0.372**	1.000				
Mn		0.213**	-0.031	-0.058	0.360**	0.172**	1.000			
有机质		0.084	0.117*	0.135**	0.478**	0.082	-0.013	1.000		
硅铝率		-0.199**	0.060	0.099*	-0.338**	-0.962**	-0.087	-0.112*	1.000	
pH		0.268**	-0.310**	-0.373**	0.247**	0.407**	0.353**	-0.382**	-0.382**	1.000

注：“**”表示在0.01水平(双侧)上显著相关，“*”表示在0.05水平(双侧)上显著相关。

4 结论

本文研究了安徽省淮北平原典型区农用地土壤中全钼、有效钼的含量和分布特征,探讨了影响土壤钼含量分布的主要因素,并提出提升土壤钼有效性的施肥建议。结果表明:①砂姜黑土中全钼和有效钼含量以缺乏为主,全钼、有效钼缺乏土壤比例分别高达93.3%、87.3%;全钼主要受土壤pH值、Mn、TFe₂O₃、P及硅铝率的影响,pH值、有机质为砂姜黑土有效钼含量缺乏的主要制约因素。②潮土中全钼

较缺乏、中等、较丰富土壤比例分别为31.2%、28.4%、21.1%,全钼主要受Mn、P、有机质的影响;有效钼缺乏土壤比例为86.2%,潮土有效钼含量缺乏主要与全钼较低相关。

研究成果为地方及相似地区科学施肥、提升土壤钼有效性提供了科学依据。此外,由于本文研究仅讨论了土壤中全钼、有效钼含量分布及其主要驱动因素,今后需进一步加强土壤-小麦、大豆等作物系统中钼迁移富集及影响因素的研究。

Molybdenum Distribution Characteristics in Soil of Agricultural Land in Huaibei Plain of Anhui Province and Influencing Factors

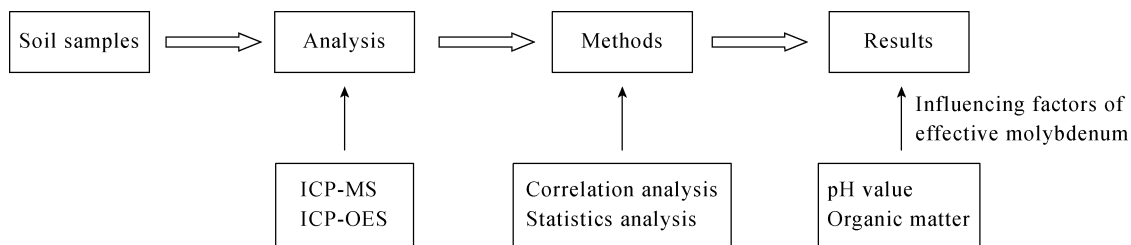
LI Pengfei, WU Heng, GUAN Houchun, XU Jinlong, WANG Yao, SHEN Shihao, WANG Yafei, GE Haiying

(Geological Survey Institute of Anhui Province, Hefei 230001, China)

HIGHLIGHTS

(1) According to the spatial distribution characteristics of soil molybdenum, combined with element correlation analysis, the phenomenon of lack of available molybdenum content in fluvo-aquic soil and lime concretion black soil in the study area and its main driving factors were revealed.

- (2) The distribution of total molybdenum content in the soil is mainly restricted by the parent material of the soil, and the available molybdenum content in the soil is affected by both the geological background and the physical and chemical properties of the soil.
- (3) The bioavailability of soil molybdenum was mainly affected by pH value, organic matter, and total molybdenum.



ABSTRACT

BACKGROUND: As an important component of plant nitrogenase, nitrate reductase and human enzyme prosthetic groups, Mo plays an important role in maintaining plant growth and development, and human health. A previous study showed that total molybdenum in soil was mainly restricted by soil parent material and soil type, and effective molybdenum was mainly affected by total molybdenum content, soil texture, pH value and organic matter (Liu Peng, 2001; Wei Minghui, 2020; Xia Yan, 2021). The Huaibei Plain in Anhui Province is located in the molybdenum deficient soil area of the North China Plain. At present, there is a lack of systematic research on the molybdenum content and its driving factors in the soil in this area. Therefore, it is of great practical significance to study the distribution of soil molybdenum content and its influencing factors in agricultural land for scientific fertilization and improvement of soil molybdenum availability.

OBJECTIVES: To study the content and spatial distribution characteristics of total molybdenum and available molybdenum in different types of soil, and deeply analyze the main factors restricting the distribution characteristics of total molybdenum and available molybdenum in surface soil and put forward scientific suggestions for scientific fertilization of soil and improvement of soil molybdenum availability.

METHODS: When the crops were mature, surface soil samples with a depth of 0–20cm were collected, and the sampling density was one sample/km². The contents of total molybdenum, available molybdenum, iron oxide, aluminum oxide, silicon oxide, phosphorus, manganese, organic matter and pH value in soil were determined by inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS), inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP – OES) and other methods. The content and spatial distribution characteristics of total molybdenum and available molybdenum in soil were studied by using statistics, Pearson correlation analysis and other methods, and the main factors restricting the distribution characteristics of total molybdenum and available molybdenum in soil were analyzed and revealed.

RESULTS: The contents of total molybdenum and available molybdenum in lime concretion black soil were mainly deficient, and the proportion of total molybdenum and available molybdenum deficiency in soil was 93.3% and 87.3%, respectively. The correlation coefficients of total molybdenum content with pH value, manganese, iron oxide, phosphorus, and silicon and aluminum ratio (i. e. the ratio of silicon oxide and aluminum oxide content in the soil) in lime concretion black soil were 0.268, 0.213, 0.189, 0.153 and –0.199 respectively, and the correlation coefficients of available molybdenum in lime concretion black soil with pH value and organic matter were –0.310 and 0.117, respectively. The proportion of slightly deficient, moderate, and slightly enriched total molybdenum content in fluvo – aquic soil was 31.2%, 28.4% and 21.1% respectively, and the correlation

coefficients of total molybdenum content with manganese, phosphorus and organic matter in fluvo-aquic soil were 0.611, 0.330 and 0.205 respectively. The proportion of soil area lacking available molybdenum content in fluvo-aquic soil was 86.2%, and the correlation coefficient between total molybdenum and available molybdenum content in fluvo-aquic soil was 0.166.

CONCLUSIONS: The low content of total molybdenum in lime concretion black soil was mainly affected by soil pH, manganese, iron oxide, phosphorus, and silicon and aluminum ratio. The pH value and organic matter are important factors that restrict the low content of available molybdenum in lime concretion black soil. The content of total molybdenum in fluvo-aquic soil was significantly related to manganese, phosphorus and organic matter. The low content of total molybdenum was an important factor for the deficiency of available molybdenum in fluvo-aquic soil. It is suggested that scientific fertilization should be carried out by comprehensively considering the content of available molybdenum in soil and its main limiting factors, in which organic fertilizer should be applied to the lime concretion black, and molybdenum fertilizer should be applied reasonably to the fluvo-aquic soil.

KEY WORDS: agricultural land; molybdenum; inductively coupled plasma-mass spectrometry/optical emission spectrometry; bioavailability; pH; organic matter; Huaibei Plain of Anhui Province

参考文献

- [1] 毛香菊,刘璐,程新涛,等.河南新密典型富硒区土壤Se元素地球化学特征及空间分布规律[J].地质通报,2021,40(10):1664-1670.
Mao X J, Liu L, Cheng X T, et al. Geochemistry and spatial distribution of Se element in soils of typical Se-rich areas in Xinmi, Henan Province [J]. Geological Bulletin of China, 2021, 40(10):1664-1670.
- [2] 周国华.富硒土地资源研究进展与评价方法[J].岩矿测试,2020,39(3):319-336.
Zhou G H. Research progress of selenium-enriched land resources and evaluation methods [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(3):319-336.
- [3] 成晓梦,孙彬彬,贺灵,等.四川省沐川县西部地区土壤硒含量特征及影响因素[J].岩矿测试,2021,40(6):808-819.
Cheng X M, Sun B B, He L, et al. Content characteristics and influencing factors of soil selenium in western Muchuan County, Sichuan Province [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(6):808-819.
- [4] 廖启林,崔晓丹,黄顺生,等.江苏富硒土壤元素地球化学特征及主要来源[J].中国地质,2020,47(6):1813-1825.
Liao Q L, Cui X D, Huang S S, et al. Elemental geochemistry of selenium-enriched soil and its main origin in Jiangsu Province [J]. China Geology, 2020, 47(6):1813-1825.
- [5] 刘冰权,沙珉,谢长瑜,等.江西赣县清溪地区土壤硒地球化学特征和水稻根系土硒生物有效性影响因素[J].岩矿测试,2021,40(5):740-750.
Liu B Q, Sha M, Xie C Y, et al. Geochemical characteristics of soil selenium and influencing factors of selenium bioavailability in rice root soils in Qingxi area, Ganxian County, Jiangxi Province [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(5):740-750.
- [6] 李春霞.锰、铁和钼肥处理种子与叶面喷施对小麦生长与吸收的影响及其机制[D].杨凌:西北农林科技大学,2019.
Li C X. Effects and mechanism of seed soaking and foliar spraying of manganese, iron and molybdenum on growth and absorb of wheat [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2019.
- [7] Syaifudin M.不同钼源对油菜和冬小麦光合作用和花粉发育的影响[D].武汉:华中农业大学,2020.
Syaifudin M. Effect of different sources of molybdenum on photosynthesis and pollen development of oilrape and winter wheat [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2020.
- [8] 徐守俊.大豆钼高效品种筛选及其高效吸收利用钼的机制研究[D].武汉:华中农业大学,2018.
Xu S J. Screening of molybdenum-efficient soybean (Glycine max) cultivar and its mechanism on high efficiency of Mo uptake and utilization [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2018.
- [9] 张俊,郝西,刘娟,等.钼肥拌种量对旱薄地花生发育及氮素积累的影响[J].河南农业科学,2021,50(3):59-66.
Zhang J, Hao X, Liu J, et al. Effect of seed dressing with

- ammonium molybdate on development and nitrogen accumulation of peanut in poor dry land[J]. *Journal of Henan Agricultural Sciences*, 2021, 50(3):59-66.
- [10] 王佳炜,程楠,王训. 微量元素钼的生理作用及其对机体功能的影响研究进展[J]. *医学综述*, 2013, 19(19):3460-3462.
- Wang J W, Cheng N, Wang X, et al. Research progress in physiological role of trace elements molybdenum and its influence on human body [J]. *Medical Recapitulate*, 2013, 19(19):3460-3462.
- [11] 熊燕,宁增平,刘意章,等. 西南燃煤型地方病区煤炭和土壤中氟、钼的地球化学行为[J]. *地球与环境*, 2021, 49(5):570-577.
- Xiong Y, Ning Z P, Liu Y Z, et al. Geochemical behavior of fluorine and molybdenum in coals and soils in coal-burning related endemic area in southwest China [J]. *Earth and Environment*, 2021, 49(5):570-577.
- [12] 刘春奎. 钼锌配施对冬小麦的作用及其机制研究[D]. 武汉:华中农业大学, 2019.
- Liu C K. Study on effect of molybdenum and zinc combination on winter wheat and its mechanism [J]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2019.
- [13] 王佳炜,王训,程楠. 微量元素钼的代谢与人体健康[J]. *中华临床营养杂志*, 2013, 21(4):241-245.
- Wang J W, Wang X, Cheng N. Metabolism of molybdenum and its role in human health [J]. *Chinese Journal of Clinical Nutrition*, 2013, 21(4):241-245.
- [14] 马彦平,石磊,何源. 微量元素铁、锰、硼、锌、铜、钼营养与人体健康[J]. *肥料与健康*, 2020, 47(5):12-17.
- Ma Y P, Shi L, He Y. Trace elements iron, manganese, boron, zinc, copper, molybdenum and human health [J]. *Fertilizer & Health*, 2020, 47(5):12-17.
- [15] 孙健慧. 钼与人体健康[J]. *中国钼业*, 2007, 31(3):52-53.
- Sun J H. Relationship between molybdenum in food and human health [J]. *China Molybdenum Industry*, 2007, 31(3):52-53.
- [16] 刘铮,朱其清,徐俊祥,等. 中国土壤中钼的含量与分布规律[J]. *环境科学学报*, 1990, 10(2):132-137.
- Liu Z, Zhu Q Q, Xu J X, et al. Content and distribution of molybdenum in soils of China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1990, 10(2):132-137.
- [17] 彭月月,余雪莲,李启权,等. 川西南高海拔烟区土壤微量元素空间分布特征及影响因素[J]. *中国烟草科学*, 2018, 39(3):39-47.
- Peng Y Y, Yu X L, Li Q Q, et al. Spatial distribution and influencing factors of soil available microelements in high altitude tobacco planting areas in southwest Sichuan [J]. *Chinese Tobacco Science*, 2018, 39(3):39-47.
- [18] 胡瑞文,刘勇军,唐春闰,等. 稻作烟区土壤硼钼养分垂直分布及与有机质的关系[J]. *中国烟草科学*, 2020, 41(3):9-15.
- Hu R W, Liu Y J, Tang C G, et al. Vertical distribution of boron and molybdenum in soil and their relationship with organic matter in paddy-tobacco growing areas [J]. *Chinese Tobacco Science*, 2020, 41(3):9-15.
- [19] Yang P T, Wang S L. Sorption and speciation of molybdate in soils: Implications for molybdenum mobility and availability [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408:124934.
- [20] 温心怡,李良木,高云,等. 曲靖市植烟土壤有效钼含量状况及与土壤因素的关系分析[J]. *土壤通报*, 2019, 50(3):691-697.
- Wen X Y, Li L M, Gao Y, et al. Distribution of soil available molybdenum and its relationship with soil factors in the tobacco planting areas of Qujing [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2019, 50(3):691-697.
- [21] 朱宇通. 承德中部土壤 Zn、Mo、B 养分元素分布特征及影响因素研究[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2021.
- Zhu Y T. Study on the distribution characteristics and influencing factors of Zn, Mo and B nutrient elements in central Chengde soils [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2021.
- [22] 刘鹏,杨玉爱. 土壤中的钼及其植物效应的研究进展[J]. *农业环境保护*, 2001, 24(4):280-282.
- Liu P, Yang Y A. Research development of molybdenum in soil and its effects on vegetation [J]. *Agro-Environmental Protection*, 2001, 24(4):280-282.
- [23] 夏炎,宋延斌,侯进凯,等. 河南洛阳市土壤和农作物中钼分布规律与影响因素研究[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(6):820-832.
- Xia Y, Song Y B, Hou J K, et al. Distribution law and influencing factors of molybdenum in soils and crops in Luoyang, Henan Province [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(6):820-832.
- [24] 张继榛. 影响安徽省土壤中有效 Mo 含量的因素研究[J]. *土壤学报*, 1994, 31(2):153-159.
- Zhang J Z. Study on factors affecting the content of available Mo in soils in Anhui Province [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1994, 31(2):153-159.
- [25] 陈兴仁,陈富荣,贾十军,等. 安徽省江淮流域土壤地

- 球化学基准值与背景值研究[J]. 中国地质, 2012, 39(2): 302-310.
- Chen X R, Chen F R, Jia S J, et al. Soil geochemical baseline and background in Yangtze River—Huaihe River Basin of Anhui Province [J]. China Geology, 2012, 39(2): 302-310.
- [26] 奚小环, 侯青叶, 杨忠芳, 等. 基于大数据的中国土壤背景值与基准值及其变化特征研究——写在《中国土壤地球化学参数》出版之际[J]. 物探与化探, 2021, 45(5): 1095-1108.
- Xi X H, Hou Q Y, Yang Z F, et al. Big data based studies of the variation features of Chinese soil's background value *versus* reference value: A paper written on the occasion of <Soil Geochemical Parameters> of China's publication [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2021, 45(5): 1095-1108.
- [27] 徐宏林, 付豪, 叶岛, 等. 仙桃市西南部耕层土壤中养分元素有效量和有效度研究[J]. 资源环境与工程, 2017, 3(3): 278-283.
- Xu H L, Fu H, Ye D, et al. Research on available content and availability of topsoil nutrient elements in southwest Xiantao City [J]. Resources Environment & Engineering, 2017, 3(3): 278-283.
- [28] Wang Z Q, Hong C, Xing Y, et al. Spatial distribution and sources of heavy metals in natural pasture soil around copper - molybdenum mine in northeast China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 154: 329-336.
- [29] 张璐, 蔡泽江, 王慧颖, 等. 中国稻田土壤有效态中量和微量元素含量分布特征[J]. 农业工程学报, 2020, 36(16): 62-70.
- Zhang L, Cai Z J, Wang H Y, et al. Distribution characteristics of effective medium and micronutrient element contents in paddy soils of China [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2020, 36(16): 62-70.
- [30] 董国政, 刘德辉, 姜月华, 等. 湖州市土壤微量元素含量与有效性评价[J]. 土壤通报, 2004, 35(4): 474-478.
- Dong G Z, Liu D H, Jiang Y H, et al. Contents of the soil available trace elements and their availability evaluation in Huzhou City of Zhejiang Province [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2004, 35(4): 474-478.
- [31] 袁余洋, 刘属灵, 雒昆利, 等. 四川盆地典型农业区土壤中铜、钴、钼和锌的空间分异及其影响因素[J]. 高校地质学报, 2022, 28(4): 506-515.
- Yuan Y Y, Liu S L, Luo K L, et al. Study on the spatial variation and driving factors of copper, cobalt, molybdenum and zinc in top soil of typical agricultural region in Sichuan Basin [J]. Geological Journal of China Universities, 2022, 28(4): 506-515.
- [32] 余慧敏, 朱青, 傅聪颖, 等. 江西鄱阳湖平原区农田土壤微量元素空间分异特征及其影响因素[J]. 植物营养与肥料学报, 2020, 26(1): 172-184.
- Yu H M, Zhu Q, Fu C Y, et al. Spatial variability characteristics and impacting factors of soil trace elements in Poyang Lake Plain, Jiangxi of China [J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizers, 2020, 26(1): 172-184.
- [33] 邓小玉, 谢振翅. 湖北省土壤钼的含量分布及应用效果[J]. 土壤肥料, 1994(5): 18-24.
- Deng X Y, Xie Z C. Content distribution and application effect of molybdenum in soil in Hubei Province [J]. Soil and Fertilizer Sciences, 1994(5): 18-24.
- [34] Sun W G, Selim H M. Molybdenum-phosphate retention and transport in soils [J]. Geoderma, 2017, 308(15): 60-68.
- [35] 程素贞, 张继榛. 不同磷(P)水平对土壤中钼(Mo)有效性的影响[J]. 安徽农业科学, 1989(1): 37-43.
- Cheng S Z, Zhang J Z. Effect of different P-levels to availability of molybdenum in soil [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 1989(1): 37-43.
- [36] 汪新民. 土壤对钼的吸附与土壤供钼能力[J]. 安徽农学院学报, 1990, 19(4): 280-287.
- Wang X M. Study on soil adsorption of molybdenum and molybdenum supply ability of soil [J]. Journal of Anhui Agricultural College, 1990, 19(4): 280-287.
- [37] 李朋飞, 杜国强, 刘超, 等. 安徽淮北平原农田土壤酸碱度特征及酸化趋势研究[J]. 华东地质, 2019, 40(3): 234-240.
- Li P F, Du G Q, Liu C, et al. Acidity and basicity characteristics and acidification trend of the farmland soil in Huaibei Plain, Anhui Province [J]. East China Geology, 2019, 40(3): 234-240.