

淋溶土柱中铁和锰的运移淀积特征

张斌 阳运秀 刘凡 黄丽

华中农业大学农业部长江中下游耕地保育重点实验室, 武汉 430070

摘要 以亚热带的棕红壤为装柱材料,用 pH 3.5 不同浓度(0~0.08 mol/L)的铁、锰单一或混合溶液淋溶土柱 40 次,研究在干湿交替和不同淋溶方式(铁、锰同时淋溶或交替淋溶)条件下土壤中铁、锰元素的淋溶迁移特征。结果表明:随着淋溶的进行,土柱淋出液的 pH 逐渐降低,淋溶 40 次后淋出液的 pH 低于淋溶液的 pH,淋出液中铁、锰的含量与淋溶液的相近;淋溶后土壤中铁、锰含量最高的为游离态,其次为非晶质态,最低的为络合态;淋溶后,土柱中铁的淀积量大于锰的淀积量,除络合态铁、锰的含量比较接近外,游离态和非晶质态铁的淀积量都远高于相应形态锰的淀积量。铁、锰同时淋溶处理的土柱中铁的淀积量高于相应交替淋溶的淀积量,而锰的淀积量则为交替淋溶处理的高于同时淋溶的淀积量,且在交替淋溶条件下,淋溶液中锰的浓度越高,土壤中铁的淀积量越大。交换性 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 随着铁、锰淋溶的进行而淋失,其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的流失量较大。

关键词 棕红壤; 淋溶; 铁; 锰; 运移; 淀积

中图分类号 P 595 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2015)02-0056-09

土壤是重要的农业资源和环境,土壤环境质量直接关系到农业的可持续发展和人类健康^[1-2]。铁和锰作为土壤的重要组成元素,在环境条件的影响下,常以不同的形态和价态存在,它们之间互相作用转化,从而在土壤中淋溶迁移^[3-4]。亚热带地区具有特殊的气候条件,常年降水较多,矿物风化严重,频繁的干湿交替环境易导致土壤中铁、锰等元素的淋溶、迁移和淀积^[5-6]。亚热带土壤中铁、锰的淀积迁移特征对反映土壤中元素的地球化学特点和环境效应具有重要的意义。研究表明,Fe(II)的水解产物在空气中的氧化速度要高于其他离子,这主要是受羟基作用的影响^[7],即羟基可作为 Fe(II)与空气中氧气作用的中介,加快 Fe(II)的氧化速度^[8]。由于锰具有比铁易还原移动的特性,锰较容易迁移和淋失^[5-6]。研究表明,pH 对锰的吸附-解吸和还原溶解有较大的影响,在酸性条件下, H^+ 向土壤中输入,有利于被铁、铝氧化物或氢氧化物吸附的锰离子溶出,加速锰的还原溶解^[9-10]。上述研究表明,影响铁和锰在土壤中的淀积和迁移的因素很多,过程也较复杂。铁、锰在土壤中的化学性质非常活跃,参与土壤中氧化还原、沉淀溶解平衡等系列反应,它们在土

壤表生过程中易发生迁移和聚积^[11]。铁、锰在不同淹水状态下的形态、含量的变化,对环境保护也有着重要的意义^[12]。

铁和锰在我国亚热带地区普遍存在,且发生强烈的淋溶迁移^[5-6,13]。现有报道多是对土壤中已经形成的铁、锰氧化物的形貌和特性的研究,受土壤中物质迁移的长期性和复杂性的限制,目前对土壤中铁、锰形态变化和迁移淀积的研究不多。为此,笔者以亚热带的棕红壤为基质,采用土柱淋溶试验,用不同浓度的铁、锰溶液以及铁、锰溶液同时淋溶和铁、锰溶液交替淋溶 2 种淋溶方式,模拟自然条件下的淋溶反应,研究铁、锰的淀积迁移特点与影响因素,探讨亚热带土壤中铁、锰的迁移过程与环境之间的关系,为揭示亚热带土壤的演化规律,调控土壤环境质量等提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为棕红壤,采自湖北省(北纬 $30^{\circ}27'53.5''$,东经 $114^{\circ}21'21.1''$),海拔 25 m,成土母质为砂页岩,采样点为荒地,植被以草本植物为主。

收稿日期: 2013-12-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(40971143); 教育部博士点基金项目(20110146110027)

张斌,硕士研究生,研究方向: 土壤环境化学. E-mail: zhangbingyhead@163.com

通信作者: 黄丽,博士,教授,研究方向: 土壤化学. E-mail: daisyh@mail.hzau.edu.cn

取样时,选择铁、锰氧化物较少的 B 层土块进行采集,采集时保持土壤的块状。样品自然风干,用不锈钢刀片将土块上的少量铁、锰胶膜刮下,将红褐色或红黑的部分刮净,B 层土块用于装柱,大小为 2 cm³ 左右,尽量保证其完整性。供试土壤的 pH 为 5.81,有机质含量为 5.81 g/kg,容重为 1.70 g/cm³,为粉质粘壤土,其中交换性钾、钠、钙、镁的含量分别为 0.25、0.49、7.13 和 12.03 cmol/kg。

1.2 淋溶试验

定制长方形透明的有机玻璃柱(10 cm × 10 cm × 40 cm),柱子的一面板可拆卸(装柱时,用玻璃胶将其与玻璃柱粘合),上方敞开(便于倒入淋溶液),玻璃柱底部呈四椎体漏斗状。柱两侧边均在距底部 1 cm 和 20 cm 处设通气孔。装柱时在柱子底部垫上纱网,填入玻璃珠至第 1 个通气孔位置,然后将事先准备好的棕红壤 2.9 kg 装入,装柱高度约 30 cm,在土块表面盖上纱网,然后均匀铺上一层玻璃珠。

用蒸馏水、FeSO₄ · 7H₂O(分析纯)和 MnCl₂ · 4H₂O(分析纯)配制铁、锰淋溶液,淋溶液体积为 1.5 L,用 0.1 mol/L 的 NaOH 或 HCl 溶液调节 pH 至 3.5(pH 高时淋溶液中会产生絮状沉淀从而不利于研究的进行),然后将溶液倒入土柱中。淋溶时,先打开底下软管,缓慢将溶液倒入柱内。设计同时淋溶和交替淋溶 2 种方式,其中同时淋溶方式(T)配制的是一定浓度的铁、锰混合溶液;交替淋溶方式(J)与同时淋溶的方法相同,每淋溶 10 次为 1 个阶段,其中淋溶液在第 1、3 阶段为单一的铁溶液,第 2、第 4 阶段换为单一的锰溶液(表 1)。

表 1 淋溶试验处理¹⁾

Table 1 The leaching treatments

处理 Treatment	FeSO ₄ / (mol/L)	MnCl ₄ / (mol/L)	n _{Fe} /n _{Mn}	pH	淋溶方式 Leaching way
0.00/0.00	0	0	/	3.5	/
0.08/0.04	0.08	0.04	2 : 1	3.5	T
0.08/0.04	0.08	0.04	2 : 1	3.5	J
0.08/0.02	0.08	0.02	4 : 1	3.5	T
0.08/0.02	0.08	0.02	4 : 1	3.5	J

1) T: 铁、锰同时淋溶 Iron-manganese leaching simultaneously;
J: 铁、锰交替淋溶 Iron-manganese leaching alternately. 下同
The same as below.

淋溶后隔天开始通空气,每天通气 10 h 左右,土壤淋溶间隔为 7 d(视温度和干湿情况而定),使土壤处于干湿交替环境。共淋溶 4 个阶段,各柱的淋

溶处理见表 1。土壤在淋溶 20、40 次后持续通气,待土壤干燥后,在土柱的上层 5 cm 和下层 25 cm 处各取样 30.0 g,取样时保持淋溶柱内土壤的原样,减少对其扰动。土柱淋出液隔次收集,取样体积为 100 mL,加入 5 mL 浓 HNO₃ 保存。取出的土样风干,磨碎,分别过孔径 1.0、0.25 和 0.149 mm 筛备用^[14-15]。

1.3 分析方法

淋出液的 pH 值采用 pH 计(Five easy, FE20 型)测定。土壤中的游离态铁、锰氧化物采用柠檬酸钠-重碳酸钠-连二亚硫酸钠(DCB)浸提,非晶质态铁、锰氧化物采用草酸-草酸铵溶液提取,络合态铁、锰氧化物采用焦磷酸钠溶液提取,交换性钾、钠、钙、镁用醋酸铵溶液提取;钾和钠用火焰光度计(FP-640 型)测定,淋出液和土壤中的铁、锰以及土壤中钙和镁用原子吸收分光光度计(Varian AA240FS 型)测定^[14-16]。

2 结果与分析

2.1 淋出液

1) pH。随着淋溶次数的增加,各处理土柱淋出液的 pH 总体呈下降的趋势(图 1),其中空白处理土柱的淋出液 pH 最高,在 4.29~5.81 之间,高出初始淋溶液的 pH 3.5,其他土柱淋出液的 pH 则在淋溶的前期高于初始淋溶液的 pH,随着淋溶不断进行逐渐下降到淋溶液的 pH 以下,由最初的 4.20 左右逐渐下降到 2.30 附近。刚开始 2~3 次的淋溶,淋出液的 pH 还能与淋溶液的 pH(3.5)保持一致,但随着淋溶的进行,土柱淋出液的 pH 出现从高逐渐降低的现象。铁、锰离子在溶液中发生水解或聚合过程引起 H⁺ 的增加从而导致

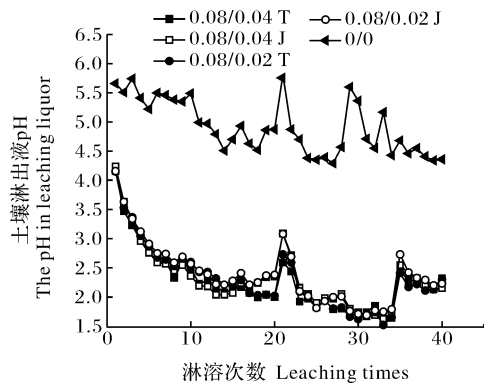


图 1 土柱淋出液 pH 值变化

Fig. 1 The pH in leaching liquor of brown red columns

pH 降低,铁、锰离子在通气时氧化为高价铁、锰离子,高价铁、锰离子在酸性条件下又易水解产生 H^+ ,也会导致 pH 降低。土壤中的交换性盐基对淋溶液中的 H^+ 具有缓冲能力,但当土壤中的盐基离子在酸性情况下大量淋失后^[17],土壤的缓冲性能降低,导致随着淋溶的进行,土柱淋出液的 pH 呈现从高逐渐降低的现象。相同的铁、锰比,同时和交替淋溶处理土柱的淋出液 pH 没有明显的差异。各土柱淋出液的 pH 在淋溶第 3 阶段初上升到 3.0 左右(仍低于淋溶液的 pH 3.5),随后逐渐下降。这可能是由于在淋溶 20 次后打开柱子进行取样,土壤接触了空气,土壤中的氧化还原环境发生了变化,从而影响了其 pH^[18-19]。

2)铁、锰浓度。土壤淋出液中的铁浓度随淋溶阶段的变化见图 2。空白处理土柱淋出液中铁浓度很低,接近于 0。在第 1 阶段(图 2A),各土柱淋出液中铁浓度随着淋溶的进行而逐渐升高,从第 1 次的 28.3 mmol/L 逐渐升高到第 9 次的 59.6

mmol/L,铁、锰同时淋溶土柱淋出液的铁浓度较交替淋溶土柱的高。第 2 阶段(图 2B),同时淋溶土柱淋出液的铁浓度在上个阶段的基础上继续升高,最高到 100.3 mmol/L 后逐渐降低至 80.0 mmol/L 左右,变化幅度不大。交替淋溶土柱淋出液中铁的浓度从 0.02 mol/L 左右逐渐减低到 0,如处理 0.08/0.04J 淋出液的铁浓度由淋溶 11 次的 20.4 mmol/L 降低到 0.1 mmol/L 以下。同时淋溶土柱的淋出液中铁浓度比交替的高。第 3 阶段(图 2C),同时淋溶土柱淋出液中铁的浓度在略高于 0.08 mol/L 的范围变化,交替淋溶土柱淋出液的铁浓度从 0.04 mol/L 逐渐升高到 0.08 mol/L 左右。第 4 阶段(图 2D),同时淋溶土柱淋出液的铁浓度在第 3 阶段的基础上有降低的过程后又逐渐上升到 0.08 mol/L 左右,在淋溶 35 次时达到最高,其中处理 0.08/0.04T 比处理 0.08/0.02T 淋出液的铁浓度要高,交替淋溶土柱淋出液的铁浓度从 0.02 mol/L 左右逐渐减低到 0.1 mmol/L 以下。

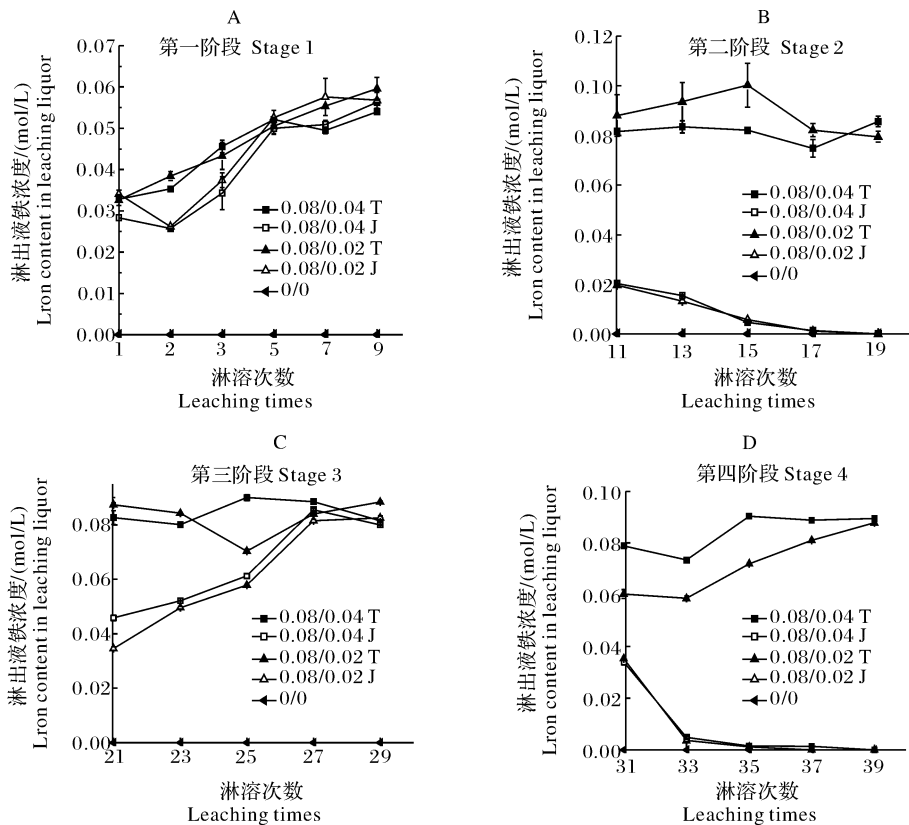


图 2 土柱淋出液中铁的浓度

Fig. 2 Iron content in leaching liquor of brown red columns at different stages

土壤淋出液中锰浓度也随淋溶阶段的更替而发生变化(图 3)。在空白处理土柱的淋出液中锰浓度很低,接近于 0。第 1 阶段(图 3A),同时淋溶土柱淋出液中的锰浓度逐渐升高,处理 0.08/0.04T 和 0.08/0.02T 分别由第 1 次的 23.4、11.6 mmol/L 升高到第 9 次的 37.9、21.1 mmol/L,其浓度和淋溶液接近。在第 2 阶段(图 3B),由于土壤中锰的淀积不断增加,同时淋溶土柱淋出液中锰浓度均高于相应淋溶液中锰的浓度,并且逐渐升高,在第 15 次时,处理 0.08/0.04T 土柱淋出液中锰已达到 51.3 mmol/L,高出其淋溶液的浓度 0.04 mol/L,而后逐渐下降,但仍高于其淋溶液中的锰浓度。该阶段中交替淋溶土柱中的锰在前 4 次迅速增加,到第 15 次

时达到最大值后降低,此过程中其浓度均低于同时淋溶的土柱,可以看出交替淋溶土柱中的土壤对锰的吸附比同时淋溶处理土柱的多,说明在 pH 3.5 情况下,铁、锰同时淋溶的处理会降低土壤对溶液中锰的吸附。第 3 阶段(图 3C),同时淋溶土柱淋出液中锰的浓度均高于相应淋溶液中锰的浓度,说明此时的土壤不仅没有吸附锰,反而有一定量的锰从土壤中解吸出来,交替淋溶土柱在这个阶段并没有淋锰,从而其淋出液中锰的浓度从 7.0 mmol/L 左右逐渐降低到 0。第 4 阶段(图 3D),同时淋溶土柱淋出液中的锰浓度均高于相应淋溶液中的,交替淋溶土柱淋出液中锰的含量在开始有个升高过程后稳定在 0.02 mol/L 左右的范围。

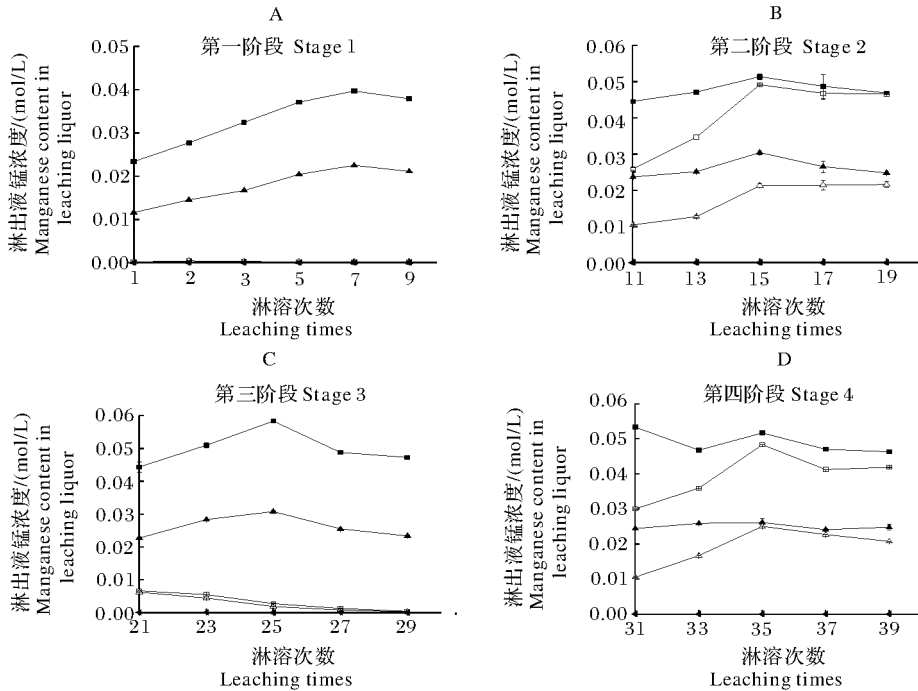


图 3 土柱淋出液中锰的浓度

Fig. 3 Manganese content in leaching liquor of brown red columns at different stages

2.2 淋溶土壤

1) pH。土柱经过淋溶后,土壤的 pH 低于原始土壤的 pH(表 2)。铁、锰淋溶土壤的 pH 低于空白的 pH,空白处理土壤的 pH 在 5.0 左右,其他处理土壤的 pH 均低于 3.5。这主要是铁、锰离子在溶液中发生氧化、水解或聚合反应引起 H⁺ 的增加所致^[20]。整个 40 次淋溶持续的时间较长,淋溶土柱中的土壤长期处于干湿交替的环境中,以及铁、锰离子在土壤中的氧化、水解反应释放氢离子,大量盐基

离子的淋失也会使得土壤的 pH 降低。空白处理土柱上层的 pH 低于下层的,而其他处理土柱上层的 pH 高于下层的。淋溶 20 次后,铁、锰同时淋溶土柱上下层的 pH 接近 2.50,交替淋溶土柱的 pH 为 2.89~3.28,可见铁、锰交替淋溶土壤的 pH 高于同时淋溶的;淋溶 40 次时,同时淋溶处理土柱上下层的 pH 接近 2.80,交替淋溶的 pH 接近 3,同样为交替淋溶处理土壤的 pH 高于同时淋溶土柱的。经过 40 次淋溶,土柱的 pH 与 20 次的接近,有些略微升高。

表 2 土柱淋溶后土壤的 pH¹⁾

Table 2 The pH of the leaching soil

淋溶次数 Leaching times	土层 Layer of soil column	0.00/0.00	0.08/0.04T	0.08/0.04J	0.08/0.02T	0.08/0.02J
20	U	4.92	2.49	3.07	2.53	3.28
	L	5.13	2.40	2.89	2.46	3.01
40	U	4.90	2.81	3.06	2.79	3.13
	L	5.32	2.79	3.04	2.71	3.06

1)上(U)、下(L)分别代表土柱 5 cm 和 25 cm 处 Upper layers, under layers represented respectively at 5 cm and 25 cm in the soil columns. U:上层 Upper layer; L:下层 Lower layer; 下表同 The same as next Tables.

2) Eh。淋溶 40 次后,分别在土壤湿润和干燥情况下测定土壤的 Eh,可以看出铁、锰淋溶处理后土柱内的氧化还原电位在 200~250 mV 之间(表 3),空白处理土柱的 Eh 为 100 mV 左右,前者高于后者,均处于还原状态^[21],说明铁、锰淋溶使土壤的氧化还原电位降低。相同的铁、锰浓度比,同时淋溶方式下,土柱内的氧化还原电位略高于交替淋溶处理的土柱。同一个土柱,上、下层间 Eh 相近,淋溶后立即测定湿土的氧化还原电位比土柱经过通气后测定的略低,但变化不大。

表 3 土柱淋溶后土壤的氧化还原电位

Table 3 The Eh of the leaching treatments

mV

土壤状态 Soil status	土层 Layer of soil column	Eh				
		0.00/0.00	0.08/0.04T	0.08/0.04J	0.08/0.02T	0.08/0.02J
干土 Dry soil	U	109	247	235	241	231
	L	92	250	242	244	222
湿土 Wet soil	U	104	234	220	236	224
	L	100	230	224	224	222

3)盐基离子。与原始土壤相比,40 次淋溶后各处理土壤中交换性钾、钠、钙、镁的含量均有所减少(表 4),交换性钾、钠的含量经过铁、锰溶液的淋溶后均减少到 0.14 cmol/kg,其中交换性钾、钠分别减少了 0.10 和 0.30 cmol/kg;原始土壤中含有一定量的交换性钙、镁离子,但经过 40 次的淋溶,交换性钙、镁的含量明显降低,其含量已低至 0.01 cmol/kg。可见,和空白处理(0.00/0.00)相比,淋入了铁、锰的土壤中淋失的交换性盐基离子更多;而在淋溶 40 次后,不同的淋溶方式以及铁、锰浓度比对交换性离子的淋失影响较小,处理内即上下层的盐基含量没有差异。铁、锰淋溶处理的盐基离子流失量大于空白淋溶处理的,说明铁、锰离子和盐基离子间存在着交换作用,铁、锰离子的存在对钙镁离子

表 4 土柱淋溶 40 次后交换性盐基离子的含量

Table 4 The content of exchangeable base ions in soil columns after leaching for 40 times

cmol/kg

处理 Treatment	土层 Layer of soil column	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
0.00/0.00	U	0.32±0.00	0.17±0.01	0.74±0.05	0.29±0.00
	L	0.41±0.05	0.19±0.01	0.80±0.00	0.29±0.00
0.08/0.04T	U	0.15±0.01	0.14±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00
	L	0.12±0.00	0.14±0.00	0.01±0.00	0.00±0.00
0.08/0.04J	U	0.15±0.00	0.14±0.00	0.01±0.00	0.00±0.00
	L	0.13±0.01	0.14±0.01	0.01±0.00	0.00±0.00
0.08/0.02T	U	0.13±0.00	0.14±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00
	L	0.12±0.00	0.14±0.01	0.02±0.01	0.01±0.00
0.08/0.02J	U	0.16±0.01	0.16±0.02	0.01±0.01	0.00±0.00
	L	0.13±0.00	0.14±0.01	0.01±0.00	0.00±0.00

的淋出有促进作用^[22]。

2.3 淋溶土壤中铁、锰的淀积运移

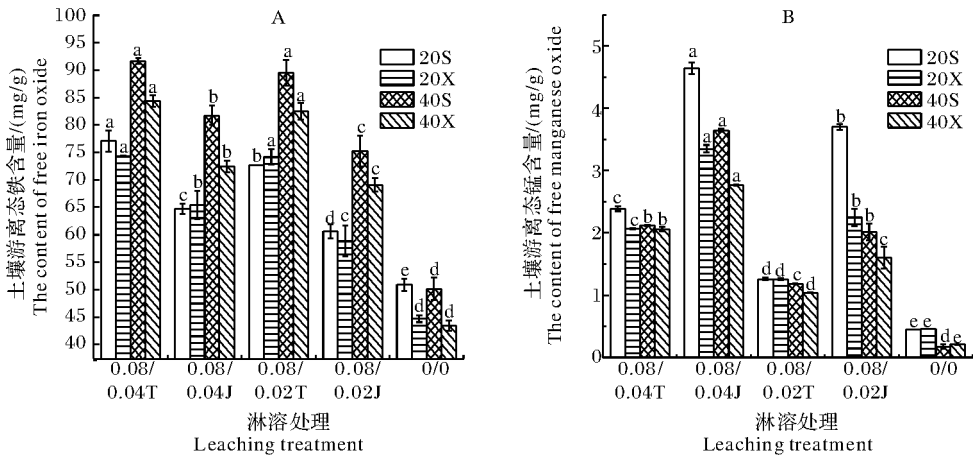
1)游离态铁、锰。未淋溶铁、锰的土柱(0.00/

0.00)中土壤含有一定量的游离态铁(图 4A),淋溶 20 次后,土柱上、下层分别含有 50.84、44.69 mg/g 的游离态铁;淋溶 40 次后,上、下层含有游离态铁

50.14 和 43.40 mg/g,其含量较 20 次的略微降低。可以看出,淋溶后各处理土壤中游离态铁的含量都高于空白处理的,淋溶 20 次时土柱的游离态铁含量为 58.85~77.06 mg/g,40 次时为 69.12~91.67 mg/g,40 次土样中游离态铁的含量相比 20 次的增加,说明随着淋溶的进行,土壤中游离态铁的淀积增多,但上、下层无明显的差异。已有研究表明,淋溶土柱中不同层次铁、锰氧化物含量会有显著差异,以下层含量明显高于其他层次,土壤中的铁、锰氧化物存在迁移的过程^[13],原因可能是由于本试验的淋溶次数仅为 40 次,时间短使土壤中游离态铁迁移的层次差异不显著。同时淋溶土柱中游离态铁的含量均高于相应的交替淋溶土柱的,说明随着淋溶过程的进行,土柱中的游离态铁淀积量逐渐增加,且淋溶的次数越多,土壤中淀积的游离态铁越多。同时淋溶情况下,锰浓度的高低对土壤游离态铁的淀积无影响,而在交替淋溶情况下,淋溶锰浓度高的处理,土壤的游离态铁含量较高,说明锰的存在会促进游离

态铁的淀积,锰氧化物对 Fe²⁺ 的氧化具有表面催化作用,而且在淋溶环境中锰氧化物表面呈负电荷有利于铁离子的吸附^[23]。

经过 pH 3.5 空白溶液处理淋溶后的土壤仍然含有少量的游离态锰(图 4B),淋溶 40 次后的土壤中的游离态锰含量较 20 次的有所下降,平均含量为 0.19 mg/g,远低于其他处理的土壤。各土柱中游离态锰的含量较低,淋溶 20 次后含量 1.26~4.64 mg/g,淋溶 40 次后为 1.04~3.64 mg/g。与淋溶 20 次的土壤相比,经过 40 次淋溶后的各土柱上下层中的游离态锰含量均有不同程度的降低,以处理 0.08/0.02J 上层中的游离态锰含量降低幅度最大,达到 45.68%。游离态锰含量在同时淋溶的土柱上下层中差异均不显著,这与游离态铁在土柱上下层的结果是一样的。交替淋溶土柱中游离态锰的含量均显著高于相应浓度的同时淋溶土柱的,说明土柱中铁和锰的淀积受到不同淋溶方式的影响,这与铁、锰离子间相互竞争以及锰氧化物催化氧化特性有关^[24-25]。



上(S)、下(X)分别代表土柱 5 cm 和 25 cm 处 Upper layers, under layers represented respectively soil at 5 cm and 25 cm in the columns; 20S:20 次上层 20 times upper layer; 20X:20 次下层 20 times under layer; 40S:40 次上层 40 times upper layer; 40X:40 次下层 40 times under layer; 下图同 The same as next figures.

图 4 淋溶土壤中的游离态铁(A)、锰(B)含量

Fig. 4 The content of free iron(A) and manganese oxide(B) in the leaching soil

2)非晶质态铁、锰。淋溶空白溶液后的土壤中含有少量的非晶质态铁(图 5A),淋溶 40 次土柱上层非晶质态铁含量为 3.24 mg/g,各土柱中非晶质态铁的含量均高于空白处理的土柱。淋溶 20 次后,土柱中非晶质态铁为 11.48~38.70 mg/g,40 次后在 21.14~71.49 mg/g 之间变化,40 次较 20 次有不同程度的升高,以处理 0.08/0.04T 的增幅最大,

增加了 2.11 倍。同时和交替之间、不同铁、锰比之间非晶质态铁的含量差异不大。

土柱中非晶质锰的含量在 0.80~4.47 mg/g 之间变化(空白处理除外),其不到非晶质态铁量的十分之一(图 5B)。经过淋溶后,土壤中的非晶质锰含量反而降低了,如处理 0.08/0.04T 淋溶 20 次后,土柱上层非晶质锰量为 2.55 mg/g,而 40 次的

则为 1.47 mg/g,降低了 42.35%。从图中可以看出,多数土柱中上层的非晶质锰含量高于下层的。

同时、交替淋溶的处理,不同铁、锰比的土柱之间非晶质锰的含量没有明显的差异。

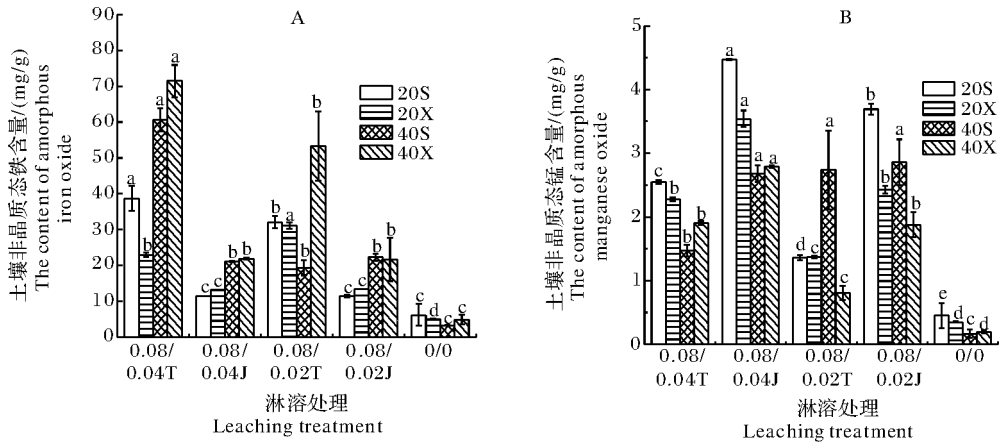


图 5 淋溶土壤中的非晶质态铁(A)、锰(B)含量

Fig. 5 The content of amorphous iron(A) and manganese oxide(B) in the leaching soil

3) 络合态铁、锰。土柱中络合态铁含量较低(图 6A),淋溶 20 次时在 0.57~3.38 mg/g 之间,淋溶 40 次后各土柱络合态铁的含量均有所升高,达到 1.33~4.62 mg/g,空白处理的土柱中含有少量络合态铁,经过 40 次淋溶后略微升高到 0.40 mg/g,较其他各处理土柱中的含量低。淋溶 20 次和 40 次后,同时淋溶的土柱上下层中络合态铁的含量均高于相应的交替淋溶土柱的。

20 次后土壤中含量为 1.68~6.34 mg/g,淋溶 40 次后土壤中含量为 1.08~3.99 mg/g,后者较前者有不同幅度的下降。空白处理的土柱中也含有少量的络合态锰,经过 40 次淋溶后含量为 0.11 mg/g,远低于其他各土柱中的含量。交替淋溶土柱上下层中络合态锰的含量均高于相应同时淋溶土柱的,这与土柱中游离态锰的淀积规律是一致的。淋溶液中锰浓度高的处理,其土柱含有的络合态锰高于锰浓度低的处理。

土柱中络合态锰的含量也较低(图 6B),淋溶

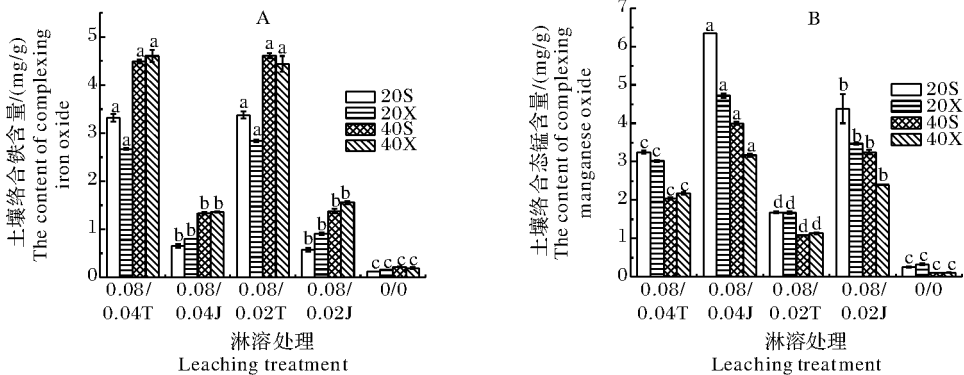


图 6 淋溶土壤中的络合态铁(A)、锰(B)含量

Fig. 6 The content of complexing iron(A) and manganese oxide(B) in the leaching soil

4) 各形态铁、锰的比较。淋溶后土壤中游离态铁、锰的含量最高,其次为非晶质态铁、锰,最低的为络合态铁、锰。游离态和非晶质态铁的含量都远远高于相应形态锰的含量,是锰的几倍到几十倍不等,络合态铁和锰的含量比较接近,都在 7 mg/g 以下,

这说明在 pH 3.5 情况下,铁比锰容易淀积到土壤中。经过 40 次的淋溶,土壤中游离态铁、非晶质态铁和络合态铁的含量都不同程度的升高,而相应形态的锰含量却降低了,产生该现象的原因可能是铁比锰在空气中更容易氧化,即淋溶液中的铁(II)更

易氧化淀积在土壤中。另一方面由于锰比铁具有更易还原移动的特性,高价铁还原成低价铁的标准氧化还原电位低于锰的,土壤的水分状况对锰的影响更大,锰较容易迁移和淋失^[21]。pH对锰的吸附-解吸和还原溶解也有较大的影响,在酸性的条件下, H^+ 向土壤中输入,有利于被铁、铝氧化物或氢氧化物吸附的锰离子被溶出,也加速锰的还原溶解^[10-11],研究表明,铁、铜、锌等元素的迁移能力均不如锰^[10]。土柱上下层中各形态铁、锰的淀积量大部分没有显著差异,土柱中铁、锰的迁移过程并不明显,可能是由于土壤为一个复杂的体系,仅仅通过40次的淋溶过程,其中铁、锰迁移变化的规律还不能完全显现出来。

3 讨 论

从土柱中土壤铁、锰淀积的特征可以看出,铁、锰在土壤中的淀积运移特征与铁、锰相互作用、干湿交替及氧化还原过程等因素有关,这与自然土壤中铁、锰结核和胶膜的研究结果是类似的。铁、锰结核的形成是土壤在渍水还原条件下,铁、锰氧化物还原成 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} ,在 MnO_2 的催化下, Fe^{2+} 快速氧化并沉积在 MnO_2 表面,土壤进一步变干,周围的活性 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 又被氧化沉积在铁、锰氧化物表面,干湿交替,氧化还原的反复进行,形成铁、锰聚合物—铁锰结核^[2,26]。在亚热带土壤胶膜的形成过程中,干湿交替的环境下,风化过程中矿物释放的铁、锰氧化物在渍水条件下溶解,然后随水分迁移到土壤结构体的表面,干燥的条件下 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 在土壤结构体或裂隙表面氧化淀积^[5-6]。

在自然土壤中,铁、锰淀积规律研究的基础上,本试验模拟自然土壤中的干湿交替条件,通过铁和锰的淀积量来分析铁、锰之间的相互作用。从同时淋溶铁、锰与交替淋溶铁、锰处理的结果可以看出,同时淋溶土柱中铁的淀积量高于相应的交替淋溶土柱的,而交替淋溶土柱中锰的淀积量高于相应同时淋溶土柱的,这表明锰的存在会增加铁的淀积量,铁的存在会减少锰的淀积量,即在淋溶条件下锰会促进铁的淀积,而铁则抑制锰的淀积。淋溶后土壤中各形态铁、锰的淀积量不同,游离态铁、锰的淀积量最高,其次为非晶质态铁、锰,最低的为络合态铁、锰。淋溶40次后,土柱中的各形态铁的淀积量逐渐增加,而各形态锰的淀积量却有减少的趋势,土柱上、下层中铁、锰的淀积量差异不显著。本模拟试验结

果反映了土壤中,铁、锰的淀积运移特征与铁、锰相互作用、水分的干湿交替以及氧化还原过程的关系。自然土壤是一个复杂的物质与能量系统,铁、锰淀积迁移也是一个缓慢的过程,但本试验的周期较短,其运移规律还有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 赵其国. 现代土壤学与农业持续发展[J]. 土壤学报, 1996, 33(1): 1-12.
- [2] 唐健生, 苏春田, 单海平, 等. 我国土壤铁、锰结核研究进展[J]. 湖北农业科学, 2010, 49(6): 1488-1491.
- [3] 潘根兴. 淮北土壤铁、锰结核中过渡金属元素的富集及其环境地球化学意义[J]. 科学通报, 1989(19): 1505-1507.
- [4] 刘良梧, 张民. 变性土铁、锰氧化物结核与钙质结核的元素富集及其环境意义[J]. 土壤, 1995(5): 262-268.
- [5] HUANG L, LIU F, WANG M K, et al. Factors influencing the elemental distribution in iron-manganese cutans of three subtropical soils[J]. Soil Science, 2011, 176: 48-56.
- [6] HUANG L, LIU F, TAN W, et al. Geochemical characteristics of selected elements in iron-manganese cutans and matrices of alfisols in central China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2009, 103: 30-36.
- [7] 刘桂秋. 土壤铁锰结核对Cr(Ⅲ)的氧化及其影响因素的研究[D]. 武汉: 华中农业大学图书馆, 2001.
- [8] WEHRLI B, SULZBERGER B, STUMM W. Redox processes catalyzed by hydrous oxide surfaces[J]. Chemical Geology, 1989, 78: 167-179.
- [9] STUMM W, SULZBERGER B. The cycling of iron in natural environments: considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56: 3233-3257.
- [10] 刘学军, 吕世华, 张福锁, 等. 水肥状况对土壤剖面中锰的移动和水稻吸锰的影响[J]. 土壤学报, 1999, 36(3): 369-376.
- [11] 许中坚, 徐冬梅, 刘广深, 等. 红壤中铝、锰和铁在酸雨作用下的释放特征[J]. 水土保持学报, 2004, 18(3): 20-23.
- [12] 郭沛, 朱强, 王素梅, 等. 模拟淹水条件下三峡库区消落带土壤重金属形态变化[J]. 华中农业大学学报, 2013, 32(6): 70-74.
- [13] 袁大刚, 张甘霖. 不同土地利用方式下城市土壤铁形态的分布特征[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(11): 5046-5050.
- [14] 吴新亮, 顾沛, 王贻俊, 等. 淋溶条件下石英砂柱中铁、锰氧化物的形成特点[J]. 岩石矿物学杂志, 2013, 32(2): 221-231.
- [15] 汤帆, 尹兰果, 王瑞, 等. 两种亚热带土壤中, 铁、锰的淋溶淀积及其对Pb和Cd的吸附特征[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 579-586.
- [16] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 60-73.
- [17] 王代长, 蒋新, 贺纪正, 等. 模拟酸雨对阳离子在土体内迁移的

- 影响[J]. 地球化学, 2004, 33(1): 46-52.
- [18] 阳运秀, 张斌, 黄丽, 等. 不同淋溶方式下石英砂柱中铁、锰元素的运移淀积特征[J]. 中国科技论文, 2013, 8(12): 1282-1290.
- [19] 廖柏寒, 蒋青. 酸沉降与我国南方森林土壤的酸化[J]. 环境保护, 2002, 21(2): 110-114.
- [20] 张俊洁, 肖丽萍, 刘保卫. Fenton 试剂-石英砂工艺处理铁、锰矿井废水[J]. 水资源与水工程学报, 2011, 22(4): 121-123.
- [21] 杨钙仁, 童成立, 肖和艾, 等. 水分控制下的湿地沉积物氧化还原电位及其对有机碳矿化的影响[J]. 环境科学, 2009, 30(8): 2381-2386.
- [22] 赵秀芬, 刘学军, 吕世华, 等. 水肥状况对土壤中Fe的移动及水稻吸铁的影响[J]. 中国农业大学学报, 2003, 8(5): 74-78.
- [23] 冯雄汉. 几种常见氧化锰矿物的合成、转化及表面化学性质[D]. 武汉: 华中农业大学图书馆, 2003.
- [24] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 316-341.
- [25] 谭文峰. 我国几种土壤中铁锰结核的物质组成与表面化学性质[D]. 武汉: 华中农业大学图书馆, 2000.
- [26] 谭文峰, 刘凡, 李学垣. 武汉黄棕壤中铁、锰结核的环带构造、元素富集特点与环境变化意义[J]. 第四纪研究, 2004, 24(2): 198-202.

Characteristics of iron and manganese migration and deposition in soil columns under leaching condition

ZHANG Bin YANG Yun-xiu LIU Fan HUANG Li

Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtze River), Ministry of Agriculture, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract The mixed or single solution with different Fe-Mn molar concentration (0-0.08 mol/L) with a pH value of 3.5 to leach the soil columns of brown red soil for 40 times was used to study the characteristics of iron-manganese migration and deposition in alternating of wet and dry conditions with different leaching ways (simultaneously or alternately). Results showed that the pH of soil column leachate decreased gradually with progress of the leaching. After leaching 40 times, the pH of leachate was lower than that of the leaching solution, while the contents of iron and manganese oxide were similar in leachate and leaching solution. After leaching, iron and manganese oxide in the soil was in the order of the free state > amorphous state > the complex state. The deposition of iron in the soil columns was greater than that of manganese, of which the amount of free state and amorphous state iron were much higher than the corresponding amount of manganese. The content of complex state Fe and Mn were relatively close. Iron deposition amount in soil columns treated with simultaneously iron and manganese leaching were higher than that of the corresponding alternate leaching, while the amounts of manganese deposition were higher than that of iron. In alternate leaching treatments, the higher the concentrations of leaching solution of manganese, the greater the amounts of iron deposition in soils. Exchangeable sodium, potassium, calcium and magnesium ions were lost with the leaching of manganese, among which the lost amounts of calcium and magnesium ions were larger.

Key words brown red soil; leaching; iron; manganese; migration; deposition

(责任编辑: 陆文昌)