王辉程,顾沛,黄丽.黄棕壤土柱中铁和锰的淋溶淀积特征[J].华中农业大学学报,2023,42(2):167-176. DOI:10.13300/j.cnki.hnlkxb.2023.02.021

黄棕壤土柱中铁和锰的淋溶淀积特征

王辉程,顾沛,黄丽

华中农业大学农业农村部长江中下游耕地保育重点实验室,武汉 430070

摘要 为了研究干湿交替下土壤中铁和锰的淋溶淀积特征,以亚热带的黄棕壤为土柱材料,用pH3.5的0~ 0.08 mol/L的FeSO₄和 MnCl₂单一或混合溶液(浓度比分别为4:1、2:1和1:1)淋溶土柱40次(每次间隔7d),分 析淋出液的pH和铁锰含量、土壤中铁锰含量和钙镁含量的变化。结果显示,随着淋溶次数增加,铁锰淋溶处理 的土柱淋出液的pH总体降低1.10~2.68,甚至低于淋溶液的pH值;淋出液中的铁含量要低于淋溶液中的,而淋 溶7次之后淋出液中的锰含量则相反;淋溶第一阶段(20次)和第二阶段(40次)土壤中铁和锰的全量、铁的游离 态和非晶质态的含量有所增加,铁锰浓度高的淋溶液淋溶后土壤中铁锰氧化物含量升高,游离铁含量最高为 89.14 mg/g,游离锰含量最高为13.35 mg/g;干湿交替淋溶下铁氧化物比锰氧化物更易形成,铁氧化物含量在上 层(5 cm)土壤中较高,锰氧化物含量在下层(25 cm)土壤中较高;淋溶后土壤中钙、镁含量分别降低0.45~4.89、 8.68~14.45 g/kg。

关键词 黄棕壤;铁;锰;淋溶淀积;铁锰氧化物;吸附解吸;亚热带土壤;干湿交替 中图分类号 X53 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2023)02-0167-10

铁和锰是土壤中非常重要的金属元素,其化学 性质活跃,吸附能力强,能吸附土壤中的重金属及养 分元素^[1-2],参与土壤中的氧化还原、沉淀溶解平衡等 化学反应^[34],影响许多物质的形态、迁移和转化,在 地球化学循环、成土过程和改善环境质量等方面起 着重要作用^[57]。我国亚热带地区雨热同期,淋溶作 用强烈,常伴随着大量盐基离子的淋失,在频繁的干 湿交替条件下土壤中的铁和锰元素发生迁移、转化 和淀积,形成铁、锰胶膜等新生体^[5,8]。因此,探究土 壤中铁和锰的淋溶淀积特征对揭示亚热带土壤的形 成规律有重要意义。

土壤pH、Eh、空气、水分等因素影响铁和锰的淋 溶与淀积^[9]。在pH为4~6时,土壤中的铁元素主要 以Fe²⁺形式存在;pH为7~8时,Fe²⁺很少,低pH环 境条件有利于铁元素高低价态的转化^[10];土壤中锰 元素的稳定价态是Mn^{2+[11]},在还原条件足够时,土 壤pH值每升高1个单位,土壤溶液中的Mn²⁺含量就 降低100倍^[12];在酸性条件下被铁、铝氧化物或氢氧 化物吸附的锰离子更容易被还原溶出^[13];风化成土 作用使层状硅酸盐矿物被破坏,释放其中的铁、锰; 渍水条件下土壤中的铁锰氧化物等溶解释放出大量

收稿日期: 2022-06-15

王辉程, E-mail: 874789070@qq.com

通信作者:黄丽,E-mail:daisyh@mail.hzau.edu.cn

的铁、锰离子^[14-15],这些被溶出的铁、锰离子可在土 壤裂隙或结构体表面被氧化淀积形成氧化铁胶膜和 氧化锰胶膜^[6]。也有人研究了在黄棕壤土柱、棕红壤 土柱、石英砂柱中铁、锰的淋溶淀积和其淀积物对重 金属的吸附能力,发现锰的淀积能力更强,淀积的 铁、锰氧化物对Pb²⁺的吸附量可达195 mmol/kg^[16]。 土壤中物质迁移和新生体形成是一个长期且复杂的 过程,目前的研究多侧重于亚热带土壤中已有铁、锰 氧化物的形态变化及化学性质,而铁、锰酸性淋溶迁 移过程和淀积特点并不清楚。

本研究以亚热带的黄棕壤为材料,采用土柱淋 溶试验,用化学性质活跃的不同浓度Fe²⁺、Mn²⁺溶 液(pH为3.5)淋溶土柱^[17],模拟土壤干湿交替条件 下铁和锰的迁移过程,研究黄棕壤中铁和锰的淋溶 淀积特征,旨在为揭示亚热带土壤的形成演化规律 和铁锰等元素的地球化学特点提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料与性质

供试黄棕壤取自湖北孝感市孝昌县季店乡莲花 村某荒地,位于北纬31°15′11.9″,东经113°55′33.7″,

基金项目:国家自然科学基金项目(41977020;40971143)

为第四纪Q₃母质发育的淋溶土纲,采样深度为123~ 221 cm。土壤质地为黏土,容重1.47 g/cm³,pH为 7.10,比表面积118.10 m²/g,有机质4.59 g/kg,阳离 子交换量25.31 cmol/kg,全钙5.00 g/kg,全镁 18.43 g/kg,全铁68.56 g/kg,游离铁45.57 g/kg,非 晶质铁1.63 g/kg,络合铁0.02 g/kg,全锰0.58 g/kg。土壤经自然风干后,用不锈钢刀片将铁、锰胶 膜尽量刮下,并过孔径0.83、0.25及0.15 mm筛备 用。选择2 cm³左右大小的土块装柱,尽量保证其完 整性。

1.2 淋溶试验设计

制备长和宽各为10 cm、高为40 cm的透明玻璃 柱。柱子三面固定,另外一面可拆卸,便于打开取 样。在柱子底部垫上纱网,填入玻璃珠,将块状大小 约为2 cm³的2 900 g黄棕壤土块装入,装柱高为30 cm。在土块表面盖上纱网,然后均匀铺上1层玻璃 珠。从侧边通气孔进行通气,柱子上方敞开便于加 入淋溶液。

淋溶液为1.5L的FeSO₄(0~0.08 mol/L)和 MnCl₂(0~0.08 mol/L)混合溶液,浓度比分别为 4:1、2:1和1:1(如表1),用0.1 mol/L NaOH或HCl 调节淋溶液pH为3.5,以模拟南方土壤的酸性淋溶 条件。淋溶时将土柱出液口打开,将溶液缓慢倒入 柱子中,尽量保证淋溶速度一致。淋溶后隔1d开始 通气,每天通气时间为10h左右,土柱淋溶间隔为 7d,持续淋溶40次。淋溶20次为1个取样周期,在土 柱的上层(5 cm)和下层(25 cm)各取样15g。淋出液 隔次取样,取样体积为100 mL,加入5 mL浓HNO₃保 存。取出的砂粒和土样进行风干处理,然后将土样分 别过孔径0.25、0.15 mm筛,进行样品分析。

表1 淋溶试验中铁和锰的浓度 Table 1 The concentration of Fe-Mn liquor

	in the leaching test	mol/L
处理 Treatments	FeSO_4	MnCl ₂
CK-1	0	0
CK-2	0.04	0
CK-3	0.08	0
CK-4	0	0.08
A1	0.04	0.02
A2	0.04	0.04
В1	0.08	0.02
B2	0.08	0.04
B3	0.08	0.08

1.3 试验样品测定方法

土壤样品中,有机质采用重铬酸钾-外加热法测定;pH值用pH计测定(水土质量比为2.5:1);土壤机 械组成采用沉降法测定^[18];全量铁、锰用王水消煮; 交换性钙、镁用醋酸铵提取;游离铁、锰采用柠檬酸 钠-重碳酸氢钠-连二亚硫酸钠浸提;非晶质铁、锰用 草酸-草酸铵缓冲液浸提;络合铁用焦磷酸钠浸提;提 取的钙、镁、铁、锰采用原子吸收分光光度计(FAAS-240)测定^[16,19]。比表面积采用 Quantachrome Autosorb-1 型全自动比表面仪测定。

1.4 试验数据分析与处理

试验数据用 Microsoft Office 2016 和 SPSS 22.0 进行分析处理, Origin 2021进行绘图。铁和锰的游 离度=(游离态含量/全量)×100%; 铁和锰的活化 度=(非晶质态含量/游离态含量)×100%。

2 结果与分析

2.1 土柱淋出液 pH

根据黄棕壤土柱淋出液pH的变化可以看出(图 1),随着淋溶次数的增加,各处理土柱淋出液的pH 整体呈下降趋势。其中CK-1和CK-4淋出液的pH 最高,分别在6.73~8.23和5.19~6.33,高出初始淋溶 液的pH(3.5);而CK-3淋出的pH下降得最多,最多 从4.94下降到2.26。除CK-1、CK-4和A2外的其他 处理,随着淋溶的进行,淋溶液的pH逐渐降低至3.5 以下,原因可能与铁、锰离子在溶液中发生水解作用 和氧化还原作用,以及与基质中其他离子相互作用 有关^[15,20]。铁、锰元素在通气时氧化为高价的铁、锰 离子,在酸性条件下又易水解生成氢离子,导致pH 的降低^[21]。CK-2、CK-3与CK-4对比来看,铁离子比



锰离子降低pH的能力更强。总的来说,淋溶液的铁 离子浓度越高,pH降低的幅度越大;当铁离子浓度相 同时,锰离子的存在能一定程度地抑制pH降低。

2.2 土柱淋出液中的铁、锰含量

1)淋出液中的铁离子含量。由图2可以看出,未 加铁、锰的CK-1淋出液中铁离子的含量在0.005~ 0.010 mol/L变化,表明土壤中部分铁离子随着淋溶 过程的进行从土壤中溶出。CK-2处理的淋溶初期 (图2A),土壤淋出液中铁离子含量从0.012 mol/L增 加到0.036 mol/L(小于0.04 mol/L),这反映淋溶液 中的铁离子可能在土壤表面淀积。A1和A2处理,随 着淋溶次数增加铁离子含量逐渐升高,后稳定在 0.030~0.040 mol/L(图 2B~D)。B1、B2 和 B3 除第 1次淋溶外,其淋出液中铁离子含量也随着淋溶次数 的增加而增加,在第10次淋溶后达到最大,在0.078 mol/L左右。经过多次淋溶之后,B1、B2 和 B3 淋出 液中铁离子含量要高于对照CK-3的(图 2C)。

当铁、锰浓度比为2:1时,A1和B2淋出液中铁 离子含量分别在0.031~0.038 mol/L和0.071~ 0.079 mol/L,即B2淋出液中铁离子含量约为A1的2 倍左右。当铁、锰浓度比为1:1时,A2和B3淋出液 中铁离子含量分别在0.034~0.039 mol/L和0.073~ 0.079 mol/L,即B3淋出液中铁离子含量约为A2 的2倍。





图2 黄棕壤土柱不同阶段淋出液中铁含量

Fig.2 The content of Fe in leachate of yellow brown soil column at different stages

2)淋出液中的锰离子含量。如图 3A 所示,未含 锰离子的对照 CK-1、CK-2 和 CK-3 淋出液中锰离子 含量较低,这说明在淋溶过程中土壤里有极少部分 的锰离子被溶出。随着淋溶次数的增加,在淋溶初 期(图 3A)各含锰离子处理的淋出液中锰离子含量 逐渐增加,大约在淋溶7次之后,淋出液中锰离子含 量高于淋溶液的(图 3 B~D)。与对照 CK-2 相比, A1、A2淋出液中锰离子含量随淋溶次数的增加先增 加后减小;第7次淋溶之后,土壤淋出液中锰离子含量已超过淋溶液中的,并在淋溶第22次达到最高(图3C)。与CK-3相比,B1、B2和B3淋出液中锰离子含量高于对照,且随着淋溶液中锰离子含量的增加先增大后减小;特别是在第7次淋溶后,土壤淋出液中锰离子含量已超过淋溶液中的锰离子含量,分别达到0.022、0.045和0.088 mol/L,B3淋出液中锰离子含量最高达到0.1075 mol/L。



图3 黄棕壤土柱不同阶段淋出液中锰含量



当铁、锰离子浓度比为2:1时,A1和B2的淋出 铁离子含量分别为0.001~0.022和0.023~0.048 mol/L,即B2淋出液中锰离子含量约为A1的2倍。 当铁、锰离子浓度比为1:1时,A2和B3淋出液中 锰离子含量分别在0.022~0.046和0.054~0.093 mol/L,即B3淋出液中锰离子含量约为A2的2倍。

2.3 土壤中的铁、锰氧化物和钙、镁

1)不同形态的铁。从表2可以看出,与第一阶段的结果相比,第二阶段各处理土壤全铁含量显著增加,且所有处理的上层土壤全铁含量要高于下层的。 A1和A2在第一阶段全铁含量高于CK-2,整体在73.91~87.87 mg/g变化;但是在第二阶段,A1和A2的全铁含量低于对照CK-2,其含量为119.03~128.63 mg/g。B1、B2和B3的全铁含量在第一阶段和第二阶段均低于对照CK-3,分别在74.96~90.60、131.38~139.40 mg/g。当淋溶液中铁离子浓度相同时,随着锰离子浓度的增加,除A1和A2在第一阶段有增加的趋势外,其余处理呈逐渐降低的趋势。

与第一阶段结果相比,除CK-1、CK-4外,第二阶 段各处理土壤游离铁含量呈增加的趋势,且总体看 上层土壤的游离铁含量要高于下层,且整体高于原 土。A1和A2的游离铁含量均低于对照CK-2。与 CK-3相比,B1、B2和B3呈现相同的规律。而各处理 铁的游离度随着淋溶次数的增加而减小,且变化较 大,在第一阶段和第二阶段分别在70.6%~96.79% 和41.40%~72.47%,降幅较明显。

除 CK-1和 CK-4外,其他处理土壤中非晶质铁的含量高于黄棕壤未淋溶的原土,第二阶段比第一阶段的非晶质铁含量有明显增加,且上层土壤的非晶质铁含量高于下层的。A1和 A2的非晶质铁含量低于对照 CK-2,随着锰离子含量的增加整体变化趋势为 A1>A2。除 CK-1、CK-4的活化度较低且变化不大外,其他处理第一阶段的活化度在 20.03%~41.46%,第二阶段的活化度在 27.01%~77.56%,上层土壤的活化度及其增量均高于下层土壤的。当淋溶液中铁离子浓度相同时,随着锰离子浓度同为 0.04 mol/L的 A1,其第一阶段和第二阶段的活化度整体高于 A2的。而铁离子浓度同为 0.08 mol/L的 B1、B2和 B3处理,活化度整体变化趋势为 B2>B1>B3 (除第二阶段的下层外)。

			第一	阶段 The	first stage		第二阶段 The second stage				
处理 层次 Treat- Layer ments	全铁/ (mg/g) Total iron	游离铁/ (mg/g) Free iron oxide	游离 度/% Free degree	非晶质铁/ (mg/g) Amorphous iron	活化度/% Activation grade	全铁/ (mg/g) Total iron	游离铁/ (mg/g) Free iron oxide	游离 度/% Free degree	非晶质铁/ (mg/g) Amorphous iron	活化度/% Activation grade	
OV 1	U	68.06g	53.02g	77.90	0.89g	1.68	100.05f	47.68f	47.66	0.94h	1.97
CK-1	L	67.17e	49.24f	73.31	0.82h	1.67	98.51f	44.68f	45.35	0.58h	1.30
au a	U	79.19f	76.65a	96.79	27.22b	35.51	151.05a	89.14a	59.01	58.44a	65.56
CK-2	L	71.68d	66.55b	92.84	13.33g	20.03	136.30b	73.09b	53.62	19.74g	27.01
av e	U	91.21a	74.74b	78.66	30.99a	41.46	153.58a	84.12b	54.78	65.25a	77.56
CK-3	L	95.02a	74.65a	81.84	29.23a	39.16	149.54a	82.05a	54.43	53.16c	65.31
OV. A	U	64.30h	46.73h	72.67	0.79g	1.69	98.46f	40.76g	41.40	0.79h	1.94
CK-4	L	61.53f	43.44g	70.60	0.95h	2.19	96.63f	42.32g	43.80	0.97h	2.29
U	U	86.32cd	67.85d	78.60	23.87d	35.18	128.63d	68.29e	53.09	38.33e	56.13
Al	L	73.91cd	64.98c	87.92	16.63e	25.59	126.60d	65.50d	51.74	26.46e	40.40
10	U	87.87bc	65.22f	74.22	21.47f	32.92	123.69e	67.46e	54.54	30.23g	44.81
A2 L	L	75.57c	62.00d	82.04	15.97f	25.76	119.03e	63.25e	53.14	21.11f	33.38
D1	U	84.36de	65.38f	77.50	25.22c	38.57	139.22b	76.65c	55.06	50.47c	65.84
В1	L	83.24b	63.48c	78.51	21.65c	33.13	138.59b	71.74b	51.76	41.54b	57.90
DA	U	90.60ab	68.72c	75.85	26.88b	39.12	139.30b	70.94d	50.93	49.04d	69.13
B2	L	76.53c	64.29c	84.01	22.76b	35.40	137.18b	68.93c	50.25	35.44c	51.41
Da	U	82.37ef	66.28e	80.47	22.79e	34.38	135.09c	66.28e	49.06	35.56f	53.65
B3	L	74.96c	59.87e	79.87	18.22d	30.43	131.38c	62.46e	47.54	30.79d	49.30

表2 淋溶黄棕壤中各种形态铁的含量

 Table 2
 Content of various forms of iron oxide in leaching yellow brown soil

注 Note:U:上层 Upper layer;L:下层 Lower layer.不同小写字母表示相同层次不同处理间的显著性差异(P < 0.05)。下同。Different small letters indicate the significant difference among different treatments at the same level (P < 0.05). The same as below.

2)不同形态的锰。未淋溶原土中全锰的含量为 0.58 mg/g, CK-1、CK-2和CK-3的全锰含量较低(表 3),整体在 0.21~0.61 mg/g; CK-4 处理土壤的全锰 含量最高。第二阶段相比于第一阶段全锰含量有小 幅度增加,且除了CK外其他处理的上层土壤中的全 锰含量要略高于下层的。当淋溶液中铁离子浓度相 同时,随着锰离子浓度的增加,土壤中全锰含量逐渐 增加。当淋溶液中锰离子浓度相同时,随着铁离子 浓度的增加,土壤中全锰含量降低。如锰离子浓度 同为 0.02 mol/L,A1和B1在第一阶段的上层、下层 全锰含量分别为 3.06、3.19 mg/g和 2.08、2.09 mg/g, 在第二阶段上层和下层的全锰含量分别为 3.21、3.47 mg/g 和 2.25、2.47 mg/g。淋溶液锰浓度同为 0.04 mol/L的处理也有相同的变化规律。

由表3可知,除CK外,随着淋溶次数的增加,土 壤游离锰含量逐渐降低,第一阶段整体含量在2.09~ 6.70 mg/g,第二阶段有小幅度的降低。对照CK-1、 CK-2和CK-3的游离锰含量最低,而对照CK-4的含量最高,为12.47~13.35 mg/g。第一阶段下层土壤的游离锰含量要高于上层的,第二阶段总体上呈相反趋势。当淋溶液中铁离子浓度相同时,随着锰离子浓度的增加,土壤游离锰的含量逐渐增加。当淋溶液中锰离子浓度相同时,铁离子浓度的增加,土壤游离锰含量降低,如锰离子浓度同为0.02 mol/L的B1土壤中游离锰含量低于A1的;锰离子浓度同为0.04 mol/L的B2处理土壤中游离锰的含量低于A2的。B3土壤的游离锰含量整体低于对照CK-4,约为其50%。对锰游离度分析可知,第一阶段锰的游离度均较高,第二阶段CK-4、A1、A2、B1、B2和B3的上层土壤锰游离度有小幅降低,降幅在1.19%~6.80%;下层土壤降低的幅度较大,降幅在5.35%~23.98%。

第二阶段与第一阶段相比,土壤非晶质锰的含

量整体有所降低。除对照外大部分在1.72~6.64 mg/g变化,CK-4处理土壤中的非晶质锰含量最高, 为11.64~12.64 mg/g。当淋溶液中铁离子浓度相同 时,随着锰离子浓度的增加,土壤中非晶质锰的含量 逐渐增加。当淋溶液中锰离子浓度相同时,随铁离 子浓度增加,土壤非晶质锰含量降低,如锰离子浓度 同为0.02 mol/L的B1土壤非晶质锰的含量低于A1 的;锰离子浓度同为0.04 mol/L的B2土壤非晶质锰 的含量低于A2的。B3土壤非晶质锰含量为5.33~ 6.64 mg/g,约为CK-4的50%。对淋溶黄棕壤锰的 活化度分析可知,A1、A2、B1、B2、B3和CK-4处理的 第二阶段活化度都比第一阶段有小幅降低。CK-2处 理上、下层土壤的锰活化度大幅提高,CK-3的下层土 壤锰活化度由48.00%提升至88.89%。

表3 淋溶黄棕壤中各种形态锰的含量

Table 3 The content of various forms of manganese oxide in leaching yellow brow	n soi
---	-------

			第二阶段 The second stage								
处理 Treat- ments	层次 Layer	全锰/ (mg/g) Total manganese	游离锰/ (mg/g) Free manganese	游离 度/% Free degree	非晶质锰/ (mg/g) Amorphous manganese	活化度/% Activation grade	全锰/ (mg/g) Total manganese	游离锰/ (mg/g) Free manganese	游离 度/% Free degree	非晶质锰/ (mg/g) Amorphous manganese	活化度/% Activation grade
U	U	0.54g	0.51g	94.44	0.37g	72.55	0.31g	0.10g	32.26	0.07g	70.00
UK-1	L	0.61g	0.52g	85.25	0.39g	75.00	0.26g	0.16g	61.54	0.09g	56.25
CIZ 0	U	0.39g	0.38g	97.44	0.04h	10.53	0.24g	0.07g	29.17	0.04g	57.14
CK-2 L	L	0.51gh	0.49g	96.08	0.04g	8.16	0.21g	0.08g	38.10	0.01g	12.50
CK 2	U	0.22h	0.20h	90.91	0.13h	65.00	0.27g	0.13g	48.15	0.08g	61.54
UK-3	L	0.29h	0.25h	86.21	0.12g	48.00	0.23g	0.09g	39.13	0.08g	88.89
OV. I	U	13.05a	12.80a	98.08	12.64a	98.75	13.29a	12.47a	93.83	11.64a	93.34
CK-4	L	13.55a	13.35a	98.52	12.18a	91.24	14.06a	13.10a	93.17	12.18a	92.98
. 1	U	3.06e	3.03e	99.02	3.01e	99.34	3.21e	3.19e	93.77	2.76e	91.69
Al	L	3.19e	3.18e	99.69	3.03e	95.28	3.47e	2.88e	83.00	2.31e	80.21
10	U	4.67c	4.66c	99.79	4.52c	97.00	4.79c	4.60c	96.03	4.28c	93.04
AZ	L	5.21c	5.17c	99.23	4.90c	94.78	5.34c	4.40c	82.40	4.00c	90.91
D1	U	2.08f	2.07f	99.52	2.02f	97.58	2.25f	2.19f	97.33	2.02f	92.24
BI	L	2.09f	2.08f	99.52	2.05f	98.56	2.47f	2.14f	86.64	1.72f	80.37
DA	U	3.82d	3.80d	99.48	3.75d	98.68	3.96d	3.67d	92.68	3.34d	91.01
BZ	L	4.66d	4.41d	94.64	4.30d	97.51	4.84d	3.42d	70.66	2.90d	84.80
DO	U	6.41b	6.36b	99.22	6.25b	98.27	6.60b	6.47b	98.03	5.51b	85.16
B3 L	L	7.14b	6.70b	93.84	6.64b	99.10	7.24b	6.44b	88.95	5.33b	82.76

3)全量钙、镁。未淋溶黄棕壤中全钙含量为 5.00g/kg、全镁含量为18.43g/kg,淋溶后黄棕壤中 全钙、全镁含量(表4)皆低于未淋溶的原土,因为酸 性条件下土壤中阳离子易迁移和淋失,且研究表明 pH越低钙、镁等离子的淋失量越大^[16]。除A2处理 外,下层土壤的钙、镁含量高于上层的,且上、下层之 间全钙含量变化幅度较大,全镁含量在上、下层之间 差异较小。第二阶段与第一阶段相比,全量钙、镁的 含量降低,降幅分别在0.17~2.22和0~1.48g/kg。 经过淋溶之后,未含铁、锰的CK-1处理土壤中的全 量钙、镁含量最高,而其他淋溶液含有铁或锰处理的 全量钙、镁含量较小,说明铁、锰离子和钙、镁离子之 间可能存在交换作用,铁、锰淋溶可能促进钙、镁离 子的淋溶出。

2.4 土壤各种形态铁、锰氧化物的相关关系

对土壤中各种形态铁、锰氧化物进行相关性分析(图4),发现同一阶段的全锰、游离锰和非晶质锰 之间有显著的正相关关系(P<0.05)。第一、二阶段 的全铁、游离铁和非晶质铁之间,第一、二阶段的全 锰、游离锰和非晶质锰之间同样呈显著的正相关关 系,表明第一阶段形成的铁、锰氧化物可能对第二阶 段铁、锰氧化物的形成有促进作用。第一阶段的游 离铁与第一阶段的锰氧化物,以及与第二阶段的全 锰和游离锰都有显著的负相关关系;第一阶段的全

	Tab	le 4 Content of Ca an	g/kg				
处理 月 Treatments L		全钙Tota	ıl calcium	全镁 Total magnesium			
	层次 - Layer	第一阶段 The first stage	第一阶段 The second stage	第一阶段 The first stage	第一阶段 The second stage		
CK-1	U	4.42	3.53	9.07	9.05		
	L	4.55	3.85	9.75	9.46		
CIV. 0	U	2.13	0.67	4.99	4.41		
CK-2 L	L	2.26	1.75	4.43	3.98		
	U	2.05	0.89	6.40	5.98		
CK-3	L	2.16	1.26	6.40	5.94		
	U	1.05	0.55	6.71	6.12		
CK-4	L	3.35	0.32	7.06	6.80		
A1	U	1.32	0.57	6.21	5.57		
	L	1.72	1.51	6.87	6.35		
1.0	U	1.28	0.47	7.79	6.31		
AZ	L	1.82	0.88	6.15	6.15		
B1 L	U	1.46	1.48	6.94	6.08		
	L	3.27	1.82	6.97	7.27		
Da	U	1.13	0.96	6.77	5.61		
B2	L	3.72	1.50	6.93	6.13		
	U	1.11	0.11	6.43	6.28		
B3	L	3.68	2.60	7.08	6.79		

表4 不同阶段淋溶黄棕壤中钙、镁的含量

Ag in leaching vollow brown soil at different sta



*代表P<0.05; Fetn、Fedn、Feon、Mntn、Mndn、Mnon分别表示第 n=1 或2阶段的全铁、游离铁、非晶质铁、全锰、游离锰、非晶质锰。 * stands for P<0.05; Fe_{tn}, Fe_{dn}, Fe_{on}, Mn_{tn}, Mn_{dn} and Mn_{on} respectively represent the total iron, free iron, amorphous iron, total manganese, free manganese and amorphous manganese in stage n=1 or 2.

图4 2个阶段黄棕壤中不同形态铁、锰氧化物的相关性 Fig.4 Correlation between different forms of iron and manganese oxides in yellow brown soil at two stages

锰和游离锰与第二阶段全铁,第一阶段全锰、游离锰 和非晶质锰与第二阶段游离铁,以及第二阶段游离 铁与第二阶段的全锰和游离锰均有显著的负相关关 系,说明铁与锰之间的淀积及其形态变化可能存在 相互竞争关系。

讨 论 3

由淋出液中铁、锰含量变化发现,黄棕壤淋出液 中铁离子的含量低于淋溶液的, 锰离子含量则稍高 于淋出液的。造成该现象的原因一方面是由于铁离 子比锰离子在空气中更容易被氧化,二价铁水解产 物在空气中的氧化速度要高于其他离子的速度,羟 基可作为铁离子与空气中氧气作用的中介,加快二 价铁的氧化速度^[22],淋溶液中一部分铁离子在氧化 还原作用下淀积在土壤表面。另一方面,锰离子的 氧化还原电位比铁高,锰比铁具有更易还原移动的 特性,较容易迁移和淋失;在酸性条件下,铁、铝氧化 物或氢氧化物吸附的锰离子更容易被溶出,加速锰 离子的还原溶解^[13]。将A1与B1、A2与B2的锰淋出 液对比可知,淋溶液中含有一定量的铁离子可能对

锰离子氧化反应起到催化作用。但当锰含量较高时,其对铁的淋溶迁移有一定的抑制作用^[23]。结合相同阶段黄棕壤中铁、锰氧化物之间的相关性,反映铁离子和锰离子间可能存在复杂的相互作用,影响铁、锰元素的浓度和形态转化。

随着淋溶次数的增加,土壤中全量铁锰、游离铁 和非晶质铁的含量是逐渐增加的,游离锰和非晶质 锰含量则逐渐减小。土壤中游离铁和非晶质铁含量 变化趋势为上层>下层,而游离锰和非晶质锰含量 在第一阶段变化趋势为下层>上层,而第二阶段为 上层>下层。可能是因为下层黄棕壤长期处于湿润 状态,上层则与空气接触使其铁离子易氧化淀积,导 致上层的铁氧化物含量较多。锰在第一阶段活化度 较高,上层主要以离子态存在,在淋溶过程中迁移到 下层,受氧化作用影响,锰氧化物淀积在下层表面; 第二阶段可能是因为其活化度降低,随着淋溶次数 的增加有较多的锰离子在土壤表面氧化[24]。对比淋 溶前后黄棕壤中铁、锰含量可知,不同形态铁含量的 增加量要远高于锰含量,铁的淀积量较多。研究发 现土壤结核中的富锰环都是在高土壤氧化还原电 位下的干循环中形成的[25],而本试验土柱淋溶间隔 为7d,土壤难以干透,且其氧化还原电位经常变化, 这样的环境条件可能更有利于铁的淀积。

从土柱试验中可以看出,铁和锰淋溶淀积与干 湿交替、淋溶次数、铁和锰浓度、铁和锰之间及其与 盐基离子的相互作用相关。在自然条件下,土壤中 的铁、锰通过运移淀积在土壤结构体的裂隙上,它们 主要以弱结晶氧化物的形式淀积胶结在原生矿物表 面[3,6,26]。当土壤氧化还原电位升高时,从母质中风 化出的可溶性铁、锰淀积在土壤孔隙中,经过干湿交 替和微生物作用发生氧化-还原反应形成胶膜,铁、锰 氧化物长期不断淀积会形成同心环结构的铁锰结 核^[25]。自然条件下土壤中铁、锰的运移淀积是长期 且复杂的过程,由于不同地区土壤环境条件的差异 性,土壤铁、锰胶膜和结核常常有不同的元素分布和 结构特征^[25,27-28]。土壤胶膜的形成是土壤、水分、空 气、热量、生物等多种因素综合作用的结果。亚热带 地区水分和热量较充沛,脱硅富铝化作用较明显, 铁、锰氧化物的运移和淀积较频繁^[5]。本研究初步模 拟土壤干湿交替条件,但干湿状态和淋溶液pH可能 不同于亚热带的自然状态^[8],选择pH为3.5能够减 少Fe²⁺、Mn²⁺被氧化,使铁、锰保持高活性的形态参 与土壤中的一系列反应,能够更好地观察其在干湿 交替下的迁移转化情况,但可能导致观察到的试验 土壤中铁、锰迁移转化情况不够全面。另外试验时 间较短,土柱环境因素与自然条件下相比也有一些 差异,对于土壤中铁、锰氧化物的运移淀积特征和形 成规律还需要进一步的研究。

参考文献 References

- [1] BARCELLOS D, QUEIROZ H M, FERREIRA A D, et al. Short-term Fe reduction and metal dynamics in estuarine soils impacted by Fe-rich mine tailings[J/OL]. Applied geochemistry, 2022, 136: 105134[2022-06-15]. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105134.
- [2] GASPARATOS D. Sequestration of heavy metals from soil with Fe-Mn concretions and nodules [J]. Environmental chemistry letters, 2013, 11(1):1-9.
- [3] QUEIROZ H M, FERREIRA T O, BARCELLOS D, et al. From sinks to sources: the role of Fe oxyhydroxide transformations on phosphorus dynamics in estuarine soils [J/OL]. Journal of environmental management, 2021, 278: 111575[2022-06-15]. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111575.
- [4] 彭瑾,连霞,李惠平,等.黄土高原南缘S5-1古土壤中胶膜的特征及其环境意义[J].华中农业大学学报,2021,40(1):195-201.
 PENG J,LIAN X,LI H P, et al. Characteristics and environmental significance of cutan in S5-1 paleosol on southern Chinese Loess Plateau[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2021,40(1):195-201(in Chinese with English abstract).
- [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(1):48-56.
- [6] ETTLER V, CHREN M, MIHALJEVIČ M, et al. Characterization of Fe-Mn concentric nodules from Luvisol irrigated by mine water in a semi-arid agricultural area[J]. Geoderma, 2017, 299: 32-42.
- [7] 王秋兵,蒋卓东,孙仲秀.中国北方第四纪黄土发育土壤铁锰结核形成环境及空间分布[J].土壤学报,2019,56(2):288-297.
 WANG Q B, JIANG Z D, SUN Z X.Distribution and formation environment of Fe-Mn nodules in soils derived from quaternary loess in North China [J]. Acta pedologica sinica, 2019, 56(2):288-297 (in Chinese with English abstract).
- [8] HUANG L, LIU F, TAN W F, et al. Geochemical characteristics of trace elements in argillans of alfisols in central China [J]. Pedosphere, 2015, 25(3):415-427.
- [9] GASPARATOS D, MASSAS I, GODELITSAS A. Fe-Mn concretions and nodules formation in redoximorphic soils and their role on soil phosphorus dynamics: current knowledge and gaps [J/OL]. Catena, 2019, 182; 104106 [2022-06-15]. https:// doi.org/10.1016/j.catena.2019.104106.

- [10] MASSCHELEYN P H, DELAUNE R D, PATRICK W H J. Methane and nitrous oxide emissions from laboratory measurements of rice soil suspension: effect of soil oxidation-reduction status[J].Chemosphere, 1993, 26(1/2/3/4);251-260.
- [11] SNYDER G H, JONES D B, COALE F J. Occurrence and correction of manganese deficiency in histosol-grown rice [J]. Soil Science Society of America journal, 1990, 54(6):1634-1638.
- [12] 谢忠雷,郭平,刘鹏,等.茶园土壤锰的形态分布及其影响因素
 [J].农业环境科学学报,2007,26(2):645-650.XIE Z L,GUO
 P,LIU P, et al.Fractionation and its affecting factors of manganese in tea garden soils[J].Journal of agro-environment science, 2007,26(2):645-650 (in Chinese with English abstract).
- [13] 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):20-23,27.XUZJ, XUDM,LIUGS, et al. Release of Al, Mn and Fe from red soils under influence by simulated acid rain[J].Journal of soil water conservation,2004,18(3):20-23,27 (in Chinese with English abstract).
- [14] 曾祥峰,王祖伟,于晓曼,等.铁锰氧化物在碱性条件下对镉的吸附特征研究[J].中国地质,2011,38(1):212-217.ZENG XF,WANG ZW,YU XM,et al. The adsorption of cadmium by goethite and manganite under alkaline conditions[J].Geology in China,2011,38(1):212-217 (in Chinese with English abstract).
- [15] 黄长生,周耘,张胜男,等.长江流域地下水资源特征与开发利用现状[J].中国地质,2021,48(4):979-1000.HUANG C S, ZHOU Y, ZHANG S N, et al. Groundwater resources in the Yangtze River Basin and its current development and utilization
 [J].Geology in China,2021,48(4):979-1000 (in Chinese with English abstract).
- [16] 杨松,夏彪,顾沛,等.黄棕壤土柱中铁锰的淋溶淀积及其对 Pb²⁺的吸附解吸[J].华中农业大学学报,2016,35(2):35-40.
 YANG S,XIA B,GU P, et al.Leaching and deposition of Fe and Mn in the yellow brown soil columns and its adsorption and desorption of Pb²⁺[J].Journal of Huazhong Agricultural University,2016,35(2):35-40 (in Chinese with English abstract).
- [17] 阳运秀,张斌,夏彪,等.不同淋溶方式下石英砂柱中铁锰的运移淀积特征[J].中国科技论文,2013,8(12):1282-1290.YANG Y X, ZHANG B, XIA B, et al. Characteristics of migration and deposition of iron and manganese in quartz sand columns under different leaching conditions [J]. China sciencepaper, 2013, 8 (12):1282-1290 (in Chinese with English abstract).
- [18] 鲍士旦.土壤农化分析[M].3版.北京:中国农业出版社,2000.
 BAO S D. Soil and agricultural chemistry analysis [M]. 3rd ed.
 Beijing:China Agriculture Press,2000(in Chinese).
- [19] 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.LU R K.Agricultural chemical analysis method of soil

 $[\,M\,]. China \, Agriculture \, Scientech \, Press, 2000 (in Chinese).$

- [20] 樊后保,林德喜.模拟酸雨对福建四种山地土壤的淋溶与风化 作用[J].山地学报,2002,20(5):570-577.FAN H B,LIN D X. Leaching and weathering effects of simulated acid rain on four types of mountain soils in Fujian, China[J].Journal of mountain research, 2002, 20(5):570-577 (in Chinese with English abstract).
- [21] 廖柏寒,蒋青.酸沉降与我国南方森林土壤的酸化[J].农业环 境保护,2002,21(2):110-114.LIAO B H,JIANG Q.Acid deposition and acidification of forest soils in Southern China[J].Agroenvironmental protection, 2002, 21 (2):110-114 (in Chinese with English abstract).
- [22] 王朋顺,刘莉,李忠意,等.电渗析与酸淋洗模拟紫色土酸化的 效果比较[J].水土保持学报,2020,34(2):348-353.WANG P S,LIUL,LIZY, et al.Effect of electrodialysis and acid leaching on the acidification of purple soil[J].Journal of soil and water conservation, 2020, 34(2):348-353 (in Chinese with English abstract).
- [23] 赵秀芬,刘学军,吕世华,等.水肥状况对土壤中铁的移动及水 稻吸铁的影响[J].中国农业大学学报,2003,8(5):74-78. ZHAOXF,LIUXJ,LÜSH,et al.Effects of water and fertilization conditions on Fe movement and its uptake by rice[J].Journal of China Agricultural University,2003,8(5):74-78 (in Chinese with English abstract).
- [24] SUNG W, MORGAN J J.Oxidative removal of Mn(II) from solution catalysed by the γ-FeOOH (lepidocrocite) surface [J]. Geochimica et cosmochimica acta, 1981, 45(12):2377-2383.
- YU X L, WANG Y F, ZHOU G Z, et al. Paleoclimatic fingerprints of ferromanganese nodules in subtropical Chinese soils identified by synchrotron radiation-based microprobes [J/OL]. Chemical geology, 2020, 531: 119357[2022-06-15].https://doi. org/10.1016/j.chemgeo.2019.119357.
- [26] ŠEGVIĆ B, GIRARDCLOS S, ZANONI G, et al. Origin and paleoenvironmental significance of Fe-Mn nodules in the Holocene perialpine sediments of Geneva Basin, western Switzerland [J]. Applied clay science, 2018, 160:22-39.
- [27] 季文兵,杨忠芳,尹爱经,等.地质高背景地区土壤中铁锰结核 形成机理——以广西桂中地区为例[J].生态学杂志,2021,40 (8):2302-2314.JI W B,YANG Z F,YIN A J, et al. Formation mechanisms of iron-manganese nodules in soils from high geological background area of central Guangxi [J]. Chinese journal of ecology, 2021,40(8):2302-2314 (in Chinese with English abstract).
- [28] SUN Z X, JIANG Y Y, WANG Q B, et al. Fe-Mn nodules in a southern Indiana loess with a fragipan and their soil forming significance[J].Geoderma, 2018, 313:92-111.

Leaching and deposition characteristics of iron and manganese in yellow brown soil column

WANG Huicheng, GU Pei, HUANG Li

Ministry of Agriculture and Rural Affairs Key Laboratory of Arable Land Conservation in the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract The subtropical yellow brown soil column was leached with 0-0.08 mol/L of pH 3.5 (molar concentration ratio of 4:1, 2:1 and 1:1) FeSO₄ and MnCl₂ single or mixed solution for 40 times (7 days interval each time) to study the leaching and deposition characteristics of iron and manganese in soil under alternating dry and wet conditions. The content changes of pH, Fe and Mn of the leached solution, the content of Fe, Mn, Ca and Mg in the soil were analyzed. The results showed that the pH of leachate from soil column treated with Fe and Mn decreased by 1.10-2.68 with the increase of leaching times, even lower than that of leaching solution. The content of iron in the leachate was lower than that in the leaching solution, while the content of free and amorphous iron oxides in the soil increased at the first stage (20 times) and the second stage (40 times) of leaching. The content of iron and manganese oxides in the soil increased after leaching with high concentration of iron and manganese solution. The highest content of free iron and manganese oxide was 89.14 mg/g and 13.35 mg/g, respectively. Iron oxides were easier to form than manganese oxides were higher in the upper layer (5 cm) and the lower layer (25 cm), respectively. The content of Ca and Mg in soil after being leached decreased by 0.45-4.89 g/kg and 8.68-14.45 g/kg, respectively.

Keywords yellow brown soil; iron; manganese; leaching and deposition; iron and manganese oxides; sorption and desorption; subtropical soil; alternation of dry and wet

(责任编辑:陆文昌)