ACTA PEDOLOGICA SINICA

淹水条件下土壤中元素迁移的 地球化学特征

(中国科学院南京土壤研究所,210008)

本文研究了淹水条件下水稻土的两种主要母土的元素活化迁移规律及其地球化学特征。 结果表明, 淹水条件下淋溶迁移元素来源于不同的母体;铁、锰、钙、镁等元素的活化作用加强, 迁移能力增加,元素的迁移序列中锰的迁移能力已接近钙、镁等活泼元素;两种土壤中元素的 迁移序列不同。性质相似的元素在迁移过程中具有相似的行为,相互之间有很好的相关性,因 而在统计区分中位置靠近。 引起元素在土壤中活化迁移的过程包括还原、重碳酸化、水化、络 合、置换等。按照土壤地球化学类型,红壤中元素的迁移类型属于盐基不饱和型, 而普通潮土 则介于碳酸盐型和盐基饱和型之间。相平衡分析表明,在淹水且不断移去渗漏液的前提下,两 种十壤其矿物风化产物均落在高岭石稳定区内。

淹水土壤,元素迁移,土壤地球化学特征,矿物转变 关键词

淹水条件下, 十壤的物理、化学、生物学和矿物学性质都会发生显著的变化¹¹³, 这些变 化都将通过改变十壤组分的化学行为而最终影响元素的活化、迁移^[9],进而在十壤渗漏液 中得到反映。本研究以酸性的普通红壤和石灰性的普通潮土为基质、进行人为培育。研 究渗漏液中元素的组成特征、元素的迁移特点及其与土壤性质、矿物类型的关系,为深入 地理解人为水耕条件下土壤剖面的分异、水稻土的形成和演变过程等提供参考和依据**。**

一、材料与方法

试验用直径 20cm 高 1.2m 的圆筒作为柱状容器,用长江冲积物为母质的潮土和第四纪红粘土为 母质的红壤作为基质,这两种土壤按中国土壤系统分类分别为正常潮湿土亚纲,普通潮土亚类和湿润铁 铝土亚纲,普通红壤亚类;按美国土壤系统分类则分别为 Typic Haplaquepts 和 Typic Hapludults。将 土壤均匀地填充于柱内并稍加压实,使柱内土壤的表观容重为 1.25g/cm3。

两种土壤的基本性质和全量组成见表 1。 用蒸馏水作为水源,培育过程中使土柱中土壤上部经常 保持 1-2cm 的水层,淹水后定期测定土壤的氧化还原电位,并分层收集土壤渗漏液,渗漏液(淋溶液) 政集时间为第1、2、4、8、10、12、19、26、40 周。测定其中的元素浓度、pH 值及电导值。除钾、钠用火焰 光度计测定之外,其他元素均用等离子体光谱仪(DCP 或 ICP)测定。

二、结果与讨论

(一) 土壤溶液中的元素组成及特点

表 1 供试土壤的基本性质与元素组成

Table 1 Some properties and elemental composition of soils used in the experiment

| , . | | | , , | 19 | | 1 | |
|---------------------------------------|----------|------------|-------|--------------------------------|------------------|----------|---|
| 活性锰 Act. Mn | | 0.28 | 0.15 | 主要粘土矿物 Dominant | ciay minerals | 水云母,蒙脱 | 多學 |
| 游离锰 Free Mn | (g) | 0.39 | 0.30 | | | <u> </u> | - |
| 活性铁 Act. Fe | (g/kg) | 5.4 | 3.4 | | Ign. loss | 71.6 | 62.0 |
| 游离铁 Free Fe | | 18.0 | 47.5 | P2O, | | 17.0 | 7.3 |
| 超Fre | | | | Na ₂ 0 | <u>.</u> | 10.1 | 2.1 |
| ∵ s | Z. | | 0.28 | K20 | | 27.2 | 18.4 |
| 交換性盐基 (cmol/kg) Exchingeable bases | × | | 0.23 | | | | <u> </u> |
| 性盐基(chingeal | Mg | | 0.27 | MnO | | 0.84 | 0.43 |
| 以 Bx | | | | Tio |) } | 9.1 | 11.1 |
| · · | Ca | - | 0.18 | Мво | (g/kg) | 19.4 | 4.2 |
| CEC (cmol | kg) | 22.08 | 9.12 | ļ | | 16.2 | 21 |
| 有机质 0. M. | (g/kg) | 25.1 | 8.1 | CaO | | | 0.21 |
| | (rcl) | 54 | 3.78 | Fe ₂ O ₃ | ļ. | 65.2 | 62.3 |
| Нd | | 6.54 | | A1203 | | 156.0 | 122.8 |
| | (H,0) | 7.91 | 4.62 | SiO ₂ | | 612.3 | 720.5 |
| 4 € | Location | 南京,江宁 | 江西,进贤 | | | | 72 |
| 岩 | Loca | 雁 | 江田 | CaCO3 | | 20.4 | tr |
| # # | Code | M | æ | 中七 | Code | Z | W W |

表 2 溶液中元素平均浓度 (mg/L)(n=288)

Table 2 Mean concentrations of elements in the leachates (mg/L)

| - | | | | 吊 | 無 | E16 | Element | | | | | | | | | | |
|-----------|-------|---|------|-------|-------|-------|---------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|
| 上读 Soil | A1 | Al B Ba Ca Co Cu Fe K Mg Mn Mo Na P | Ba | Ca | ပိ | Cu | Fe | × | Mg | Mn | Мо | Z | Ĝ | Si | Si Sr Zn DOC | Zn | DOC |
| 红壤(自然状况)" | 0.20 | 0.20 0.086 nd 1.41 0.076 0.011 0.045 0.83 0.40 0.022 0.026 0.25 0.013 1.46 nd 0.027 nd | pu | 1.41 | 0.076 | 0.011 | 0.045 | 0.83 | 0.40 | 0.022 | 0.026 | 0.25 | 0.013 | 1.46 | pu | 0.027 | pu |
| 红壤(掩水) | 0.094 | 0.094 0.005 0.08 6.18 0.15 0.004 54.02 2.03 1.11 8.05 0.012 0.69 0.11 1.61 0.014 0.036 9.86 | 0.08 | 6.18 | 0.15 | 0.004 | 54.02 | 2.03 | 1.11 | 8.05 | 0.012 | 69.0 | 0.11 | 1.61 | 0.014 | 0.036 | 9.86 |
| 冲积潮土(淹水) | 0.40 | 0.40 0.03 0.15 252.8 tr 0.025 16.34 4.03 60.5 5.07 0.12 17.04 0.53 17.40 0.78 1.060 32.32 | 0.15 | 252.8 | ίr | 0.025 | 16.34 | 4.03 | 60.5 | 5.07 | 0.12 | 17.04 | 0.53 | 17.40 | 0.78 | 1.060 | 32.32 |
| | | | | | | | | | | | | | 1 | | 10.00 | | |

¹⁾ 薜世達,1990,红壤的水熱动态与元素迁移规律的研究。南京土壤所博士论文。

DOC: 溶解有机碳; nd; 未测定; tr; 微量。

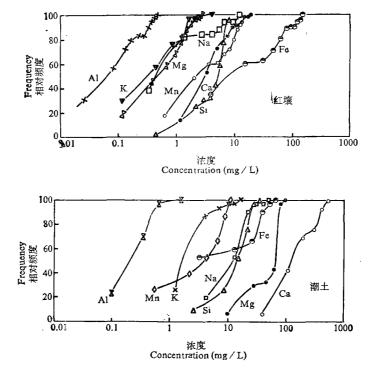


图 1 红壤和潮土渗漏液中元素浓度频率分布图

Fig. 1 Concentration-Freuquency distribution of elements in the leachates from red soils and fluvo-aquic soils

在10个月的试验时间内,共收集了近300个溶液样品。分析结果表明,除Si、Fe、Mn、Ca、Mg、K、Na等元素浓度较高之外,还存在B、Co、Cu、Mo、Sr、Ba、Zn等含量相对较低的元素。这些元素的浓度平均值见表2。从表2看出,与自然渗漏条件相比,淹水条件下红壤溶液中含有较多的Fe、Mn、Ca、Mg、K、Na、P,Si相差不多,Al、B、Cu、Mo则稍偏低。淹水状况下潮土渗漏液中Ca、Mg、K、Na、Fe、Mn等元素的浓度较高。渗漏液中元素的浓度及其分布可用图1说明。请注意横轴的指数递增关系,纵轴表示相对频度。

从图 1 可以看出: (1)两种土壤中各元素的浓度范围有很大差别,相差可达 10³ 倍。 (2)各元素的浓度基本上呈现对数正态分布的特点,但在高低浓度范围内出现的频率各不相同。而且潮土中钙镁、红壤中铁锰等元素出现两个甚至三个明显转折的部分,即呈双重或三重上态分布。 按照地球化学有关元素背景和异常分布的原理¹⁵¹可知,双重或多重正态分布是两个以上特征不同的母体混合所致。这说明溶液中的元素来源于土壤中的不同组分,也即来源于不同的形态。

(二) 元素迁移能力的变化

简单地比较淋溶液中的浓度,并不能看出元素迁移能力的强弱,因为土壤基质中这些元素的含量有很大的差别。在表生地球化学研究中,常以水迁移强度的数量指标——迁移系数来表示元素的迁移能力⁶⁰。以迁移系数大小顺序排列的元素集合称为迁移序列。迁移系数的计算公式是:

$$K_x = \frac{m_x}{an_x} \times 1000$$

式中 m_s 是元素 x 在溶液中的含量 (mg/L), n_s 是元素 x 在土壤中的含量 (g/kg), a 为溶液中的矿质残渣总量 (mg/L)。

根据上式计算得到的红壤和潮土中元素的迁移系数及迁移序列见表 3、表 4。

迁移系数和迁移序列表明,红壤淹水(种稻)后,元素的迁移强度和移动性与自然条件下的相比¹⁶¹有了很大的变化。 Fe、Mn 还原活化使其移动性大为增强,其迁移能力已超过了 Na、Mg 等碱金属和碱土金属元素,尤以 Mn 为甚,其水迁移系数值已接近 Ca 的值。从潮土情况来看, Ca、Mg、Mn 等元素与红壤中一样,极易活化迁移,但其中铁的迁移能力不及红壤中的铁。原因是红壤中的游离度较高,即以氧化物形态存在,相对易于还原活化;而潮土中铁游离度较低,主要以原生矿物态存在,且土壤 pH 值近中性,也不利于铁的移动,所以其迁移能力相对较低。

| | Table | 3 Migrat | ion coeffic | ients and s | equence c | of elements | in red soi | ils | |
|--|-------|----------|-------------|-------------|-----------|-------------|------------|-------|------|
| 元素 Elements | Si | Al | Fe | Ca | Mg | Mn | ĸ | P | Na |
| 全量 | 720.5 | 122.8 | 62.3 | 0.21 | 4.20 | 0.43 | 18.4 | 7.3 | 2.1 |
| (g/kg) 前期浓度 ¹⁾ (mg/L) | 69.4 | 0.31 | 18.64 | 3.88 | 0.63 | 3.30 | 0.78 | 0.084 | 0.42 |
| 迁移系数 | 0.60 | 0.13 | 12.53 | 757.4 | 7.29 | 289.9 | 1.50 | 0.42 | 7.09 |
| 迁移序列 | | | Ca | >Mn>Fe>N | Ag, Na> | K,Si,P,A1 | | | |
| 后期浓度 ²) (mg/L) | 1.61 | 0.094 | 32.60 | 61.8 | 1.11 | 5.80 | 2.03 | 0.13 | 0.70 |
| 迁移系数 | 0.094 | 0.028 | 14.90 | 820.4 | 9.23 | 307.0 | 2.62 | 0.48 | 8.96 |
| 迁移序列 | | | Ca>M | In>Fe>Mg | , Na>K> | >P>Si,A1 | | | |
| 自然红壤 | | | Ca> | Na>Mg>K | >P>Mn; | >Si>A1>Fe | ; | | |
| 迁移序列[6] | | | | - | | | | | |

表 3 红壤中元素的迁移系数和迁移序列

- 1) 1-10 周淋溶液浓度,
- 2) 19-40 周淋溶液浓度。

(三) 元素迁移能力和过程的区分

1. 淋溶元素之间的相关性 元素的化学行为决定于元素的原子结构和性质(表现为一系列的地球化学参数)、赋存状态以及元素所处的外界环境。因此在风化成土过程或其它物理化学过程中,性质相近的元素常具有相似的化学行为,因而有比较好的正相关系。而性质差异较大的元素则视它们在体系中的互相关系,可能出现正相关,可能负相关,也可能无明显相关关系。

为探讨淹水培育过程中元素的相互关系,本文求算了溶液中15种元素间的相关系数(表5)。

Table 4 Migration coefficients and sequence of elements in fluvo-aquic soils

| 元素 Elements | Si | Al | Fe | Ca | Mg | Mn | K | P | Na |
|--|-------|-------|-------|---------|---------|----------|------|-------|-------|
| 全量 | 613.2 | 156.0 | 65.2 | 16.2 | 19.4 | 0.84 | 27.2 | 17.0 | 10.1 |
| (g/kg) 前期浓度 ¹⁾ (mg/L) | 26.75 | 0.58 | 13.20 | 193.10 | 69.20 | 2.14 | 2.89 | 0.38 | 14.99 |
| 迁移系数 | 0.30 | 0.02 | 0.90 | 51.72 | 18.33 | 10.18 | 0.40 | 0.094 | 6.21 |
| 迁移序列 | | | Ca>l | Mg>Mn>N | Na>Fe>K | >Si>P>A1 | | | |
| | 9.26 | 0.42 | 2.32 | 250.35 | 56.68 | 2.74 | 3.55 | 0.61 | 15.76 |
| 迁移系数 | 0.10 | 0.02 | 0.15 | 63.43 | 14.24 | 12.33 | 0.46 | 0.14 | 6.17 |
| 迁移序列 | | | Ca>N | Mg>Mn>N | a>K>Fe | >P>Si>A1 | - | | |

表 4 潮土中主要元素的迁移系数和迁移序列

- 1) 1-10 周淋溶液浓度,
- 2) 19-40 周淋溶液浓度。

从相关矩阵中可以看出,元素之间存在下列明显的关系。

红壤中,(1)铁族元素 Fe、Mn、Co 之间存在显著的正相关。淹水导致还原作用加强,使这三种元素被还原活化; Fe、Mn、Co 之间迁移规律相似的另一个重要原因是铁、锰氧化物中常富集 Co、Cr 等元素,因此 Fe、Mn 活化时也导致 Co 等元素的释放。

- (2) 属于 II_A 族的 Mg、Ca、Sr、Ba 四种碱土金属元素,两两之间存在显著的正相关。这四个元素在化学键类型、电负性、原子和离子半径、价态等地球化学参数以及存在方式上也非常相似,因而也有相似的行为。
- (3) Fe、Mn 与 Mg、Ca、Sr、Ba 之间的相关。由于红壤中 Ca、Mg 多以交换态存在于土壤胶体表面上,其活化的重要原因之一是 Fe、Mn 的代换作用^[11],因此 Ca、Mg 与铁锰之间存在着正相关。 Fe、Mn 与 Sr、Ba 之间的良好相关也表明红壤中 Sr、Ba 也多以交换态存在,其活化和淋失可归因于低价铁锰的交换作用。

对于潮土,元素的相关关系较为简单,主要的相关表现在 Mg、Ca、Sr 之间和 K、Na 之间,这些元素都属于 V.M. 戈尔德施密特地球化学分类中的亲石元素⁵⁰。 Al 与 Zn 之间存在着正相关,而它们与 Ca、Mg、K、Na 之间则存在着负相关关系。 潮土淹水后最显著的变化是碳酸盐的溶解(重碳酸化),而铁锰虽有一定程度的还原,但不如红壤中明显,铁锰的代换作用也被溶解的碳酸盐类物质所掩盖,因此它们之间相关不明显。

有机质的分解与元素的移动也有密切关系。在研究中溶解有机碳与两种土壤淋溶液中的硅均呈极显著正相关(相关系数红壤 $r=0.64^{**}$,潮土 $r=0.68^{**}$)。Bennet^[8] 认为,在富有机质的溶液体系中,各种形态的 SiO₂ 能加速溶解。

2. 淋溶元素类型与过程区分 淹水条件下土壤的变化是一个综合的过程,其中包括了多个过程的叠加。利用主成分分析能够找出其中包含绝大部分信息的主要过程。本文采用R型因子分析方法来区分元素的迁移类型。

| | | | 表 | 5 红壤 | 和原 | 土 | 中淋 |
|---------|-------------|--------|----|----------|----|-----|------|
| Table 5 | Correlation | matrix | of | elements | in | the | lead |

| | | A1 | В | Ba | Ca | Со | Cu |
|---|----|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | Al | 1 | | | | | |
| | В | -0.3267 | 1 | | | | |
| | Ba | -0.4338 | 0.4747 | 1 | | | |
| | Ca | -0.5574 | 0.5062 | 0.8212** | 1 | | |
| | Co | -0.5508 | 0.6952* | 0.7184* | 0.8525** | 1 | |
| 红 | Cu | 0.5065 | -0.6126 | -0.4622 | 0.5243 | -0.7513* | 1 |
| | Fe | -0.4563 | 0.7570* | 0.6638* | 0.7647* | 0.9768** | -0.6880* |
| | K | 0.5543 | -0.0123 | 0.1063 | -0.2467 | -0.4640 | 0.4573 |
| 墺 | Mg | -0.4742 | 0.6886* | 0.7743** | 0.9191** | 0.9631** | -0.6734* |
| 级 | Mn | -0.4837 | 0.6998* | 0.7206* | 0.8811** | 0.9789** | -0.7113* |
| | Mo | 0.4437 | -0.7120* | -0.4727 | -0.6000 | -0.7569* | 0.7429* |
| | Na | -0.2364 | 0.5077 | 0.1839 | 0.3978 | 0.5440 | -0.7587* |
| | Si | 0.1100 | -0.4132 | -0.5319 | -0.6318 | -0.6874* | 0.7429* |
| | Zn | 0.7236* | -0.5033 | -0.2413 | -0.4129 | -0.6016 | 0.7714 |
| | Sr | -0.5756 | 0.6695* | 0.8124** | 0.9485** | 0.9678** | -0.6752* |
| | | A1 | В | Ba | Са | Cu | Fe |
| | A1 | 1 | | | | | |
| | В | -0.5926 | 1 | | | | |
| | Ba | 0.5842 | -0.5630 | 1 | | | |
| | Ca | -0.1574 | -0.1175 | 0.2586 | 1 | | |
| | Cu | -0.2068 | -0.1064 | -0.2545 | -0.3236 | 1 | |
| 劑 | Fe | 0.1747 | -0.2854 | 0.2428 | -0.3360 | 0.3240 | 1 |
| | K | -0.8174** | 0.5845 | -0.2811 | 0.0729 | 0.3329 | -0.304 t |
| | Mg | -0.8857** | 0.5337 | -0.5003 | 0.4292 | 0.1985 | -0.3496 |
| L | Mn | 0.1031 | -0.1202 | 0.4084 | 0.6944** | -0.3914 | 0.0139 |
| 土 | Мо | -0.2764 | -0.2029 | -0.0494 | 0.4532 | -0.2463 | -0.3986 |
| | Na | -0.8518** | 0.5210 | -0.4545 | 0.5152 | 0.1598 | -0.3755 |
| | Si | -0.5204 | -0.1926 | -0.2455 | -0.0386 | 0.2077 | 0.2771 |
| | Zn | 0.6956* | -0.3262 | 0.1341 | -0.7609* | 0.2746 | 0.2699 |
| | Sr | -0.5559 | 0.1459 | -0.0451 | 0.8861** | -0.0932 | -0.3830 |
| | | | | | | | |

根据主成分分析的结果¹,以第一主因子作横轴,以第二主因子作纵轴,结果如图 2。 从图 2 可以看出,淋溶元素可分为如下几种类型:

- I区 K、Si、Al、Na 是 K2O-SiO2-Al2O3-H2O 体系的主要组成元素。
- II区,Mg、Ca、Sr、Ba 属 IIA 族元素。
- III 区, Fe、Mn、Co 属铁族变价元素。

另外,B和 Mo 在图中位置接近,它们常以阴离子形式吸附和吸持于倍半氧化物、粘粒及无机络合物的无定形基质之中^{116]}。

根据地球化学垒^[4]的理论, Fe、Mn、Co 属于氧化垒; Ca、Mg、Sr、Ba 富集于硫酸盐和

¹⁾ 张甘霖,1990: 水耕条件下土壤发生及演变过程的研究,南京土壤研究所硕士论文。

溶元素的相关矩阵

hates of red soils and fluvo-aquic soils

| Fe | К | Mg | Mn | Мо | Na | Si | Zn | Sr |
|----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|-----------|---------|----|
| | | | | | | | | |
| 1. | 1 | | | | | | | |
| | | } | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | |
| -0.3993 | i | | | | | 1 | | |
| 0.9329** | -0.3018 | 1 | ļ | 1 | | | | |
| 0.9553** | -0.3824 | 0.9929** | 1 | | | | | |
| -0.7237* | 0.3063 | -0.7583* | -0.7187** | 1 | | | | |
| 0.4664 | -0.4506 | 0.4757 | 0.5199 | -0.5916 | 1 | | | |
| -0.6381* | 0.1691 | -0.7281* | -0.7193* | 0.8119** | -0.4759 | 1 | | İ |
| -0.6301 | 0.6544* | -0.5070 | -0.5694 | 0.7262* | -0.6432* | 0.3092 | 1 | |
| 0.9215** | 0.3338 | 0.9880** | 0.9774** | -0.7305* | 0.4726 | -0.6812* | -0.5378 | 1 |
| K | Mg | Mn | Мо | Na | Si | Zn | Sr | |
| 1 | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| i | | | | | | | | |
|] | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | |
| 0.7885** | ı | | | | | | | |
| -0.1144 | -0.0338 | 1 | | | | | | |
| -0.0278 | 0.1468 | 0.3714 | 1 | | | | | |
| 0.7605* | 0.9934** | 0.0534 | 0.1764 | 1 | | | | |
| 0.2901 | 0.3715 | -0.1781 | 0.1965 | 0.3017 | 1 | | | |
| -0.4693 | -0.7487* | -0.4385 | -0.5106 | -0.7906** | -0.2502 | 1 | 1 | |
| 0.4577 | 0.7913** | 0.4252 | 0.3866 | 0.8444** | 0.2015 | -0.8865** | 1 | |

碳酸盐垒中; K、Si、Al、Na 则是硅酸盐矿物所固定的元素。淹水条件下, 土壤 Eh 值下降, CO₂ 分压增加,这些变化正好破坏了上述地球化学垒, 使被固定, 吸附的元素得以释放和移动。 因此, 主成份分析图所揭示的淹水条件下引起元素移动的基本土壤过程包括:

(1) 还原: Eh 值下降,有机化合物作为电子供体:

$$Fe^{3+}$$
, $(Mn^{4+}, Co^{3+}) + e \Longrightarrow Fe^{2+}$, (Mn^{2+}, Co^{2+})

(2) 重碳酸化 (CO₂ 分压增加):

$$Ca(Mg)CO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca^{2+}(Mg^{2+}) + 2HCO_3^-$$

$$FeO/Fe(OH)_2 + CO_2 \rightleftharpoons FeCO_3 \rightleftharpoons Fe(HCO_3)_2 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2HCO_3^-$$

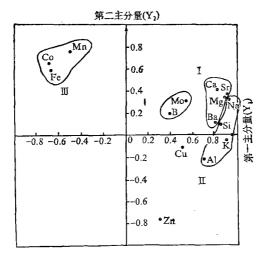


图 2 淋溶元素主成分分析散布图

Fig. 2 Differentiation of elements in the leachates of submerged soils by principal component analysis

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + H_2O + CO_2 \Longrightarrow Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O + 2K^+ + 2CO_3^- + 4H_4SiO_4$$

(3) 同时可能叠加有水化过程:

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 11H_2O \longrightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 4H_4SiO_4 + 2K^+ + 2OH^-$$

(4) 络合过程: 有机官能团与金属离子络合,使这些元素活化,移动: [8,14] — $COO^-(-C_2O_1^{2-},-NH_2,-SH,-OH)+M^{n+}\longrightarrow (-COO)_nM$ 生成

而由反应产物引起的变化过程还包括:

- (1) 土壤胶体表面发生的离子交换过程 (Fe²⁺、Mn²⁺ 对 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等离子的交换);
- (2) 产物之间的可能相互作用。在近中性或微碱性范围内,在溶液中的 Ca²⁺,Mg²⁺ 作用下,H₄SiO₄ 可与铁、铝的氢氧化物共同凝聚,有利于蒙皂石的生成¹²⁾。而在淋洗作用强时,则可能生成高岭石或埃洛石。¹¹¹

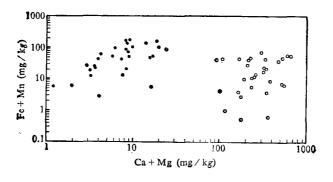
淹水初期引起红壤中元素迁移过程的主要是还原和离子代换,而对于潮土则主要是重碳酸化过程,虽然上述基本过程在二者中均可能存在。

可以推断,起源于红壤和冲积潮土的水稻土的生成发育过程,在初期阶段,其主导内在过程分别是铁锰的还原淋溶和石灰性物质同铁锰的活化淋溶。这也可以理解为水稻土生成发育过程中"异途同归"中的"异途"。

(四) 元素迁移与土壤性质和矿物类型的关系

1. 与土壤性质的关系 如前文所述,土壤性质不同,迁移元素的组成和迁移能力都不相同。从图 3 可以看出,两种土壤相比较,红壤溶液中具有较多铁锰和较少的钙镁,而潮土则相反,溶液中含有较多的钙镁和相对较少的铁锰。(请注意坐标的指数递增关系。)从

1.60



红壞 ○ 潮土

图 3 两种土壤主要迁移元素的组成差异

Fig. 3 Difference in the composition of main elements in the leachates between the two soils under submerged condition

土壤的地球化学类型¹⁷来看,潮土中元素迁移类型介于碳酸盐和盐基饱和型之间,铁锰的溶解度小,以碳酸盐和淋溶为主;红壤属于盐基不饱和型,钙镁含量少,而铁锰活化明显。因此,迁移元素组成的特点前者是高钙镁低铁锰,后者是高铁锰低钙镁。

2. 与矿物之间的平衡关系 在假定局部平衡代替真正平衡的情况下[10],

 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 体系中涉及的矿物的溶解度可表示 为一定 温 度 下 K^+ 、 H^+ 、 H_2SiO_4 活度的函数[13]。

将两种土壤淋溶液中的 K、Si、H 离子组成确定在 K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O 体系的相平衡图中(图 4)

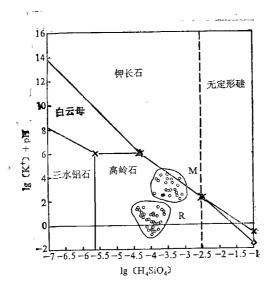


图 4 红壤(R)和潮土(M)渗漏中元素组成在 K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 体系稳定场图中的位置(25℃,1.0352×10'Pa)

Fig. 4 The positions of element composition in the diagram of stability field of K₂O-SiO₂-Al₂O₃-H₂O system (25%, 1.01352×10⁵Pa)

从图 4 中可以看出,红壤和潮土在淹水状态下的淋溶液均落在高岭石稳定区内,但红壤淋溶液所在区域更靠近低 K+ 低 H,SiO4 活度位置。该图表明在淹水且不断移走渗漏液的情况下,两种土壤其矿物化学风化的稳定产物均是高岭石。必须指出,这一结论其前提是产物(渗漏液中 Si,K) 不断移走,保持较低浓度。较高 K 离子和硅酸浓度下,其产物将是蒙皂石。在实际稻作条件下由于经常有大量金属离子(钾肥、石灰等)的补充,特别是对于含有较多可风化矿物的潮土,土壤矿物演变中稳定产物将不一定是高岭石,还有可能产生所谓复生作用^[3]。这一结论对理解人为水耕以及特定地球化学环境条件下土壤的发生和演变有一定的参考意义。实际上,在地表景观单元中,接受大量离子的集水区或低洼处,其次生矿物中常常含有较多蒙皂石,这也是导致变性土产生的原因之一^[12]。

参 考 文 献

- 1. 于天仁,1983: 水稻土的物理化学。第六章,科学出版社。
- 2. 许冀泉,1990: 原生矿物的风化与次生矿物的形成。于"土壤发生中的化学过程"(于天仁,陈志诚主编),189—229 页,科学出版社。
- 3. 张效年,1961: 中国水稻土的粘土矿物。土壤学报,第9卷3-4期81-102页。
- 4. 彼列尔曼(龚子同等译),1975: 后生地球化学。166 页,科学出版社。
- 5. 南京大学地质系编,1987: 地球化学。120-494 页,科学出版社。
- 6. 龚子同等,1983: 华中亚热带土壤。40页,湖南科技出版社。
- 7. 龚子同,1990; 物质迁移。于"土壤发生中的化学过程"(于天仁,陈志诚主编),265—296页,科学出版社。
- 8. Bennet, D. C. & Siegel, D. l., 1987: Increased solubility of quartz in water due to complexation by dissolved organic compounds. Nature, 326: 684-687.
- 9. Gong Zitong, 1986: Origin, evolution and classification of paddy soils in China. Advances in Soil Science, 5:179-200.
- Helgeson, H. C., 1968: Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solution. I. Thermodynamics relations. Geochim Cosmochim Acta, 32: 853-877.
- 11. Jackson, M. L., 1965: Clay transformation in soil genesis during the Quaternary. Soil Science, 99:15-22.
- 12. Kantor, W. & Schwertman, U., 1974: Mineralogy and genesis of clays in red-black soil topose-quence on basic igneous rocks in Kenya. J Soil Sci., 25:67-68.
- 13. Mattigod, S. V., & Kittrick, J. K., 1980: Temperature and water activity as variables in soil mineral diagrams. Soil Sci. Soc. Am. J., 44:149-154.
- 14. Okazaki, M., et al, 1981: Reducing organic substances responsible for removal of Fe(III) and Mn(1V) from subsurface horizon of lowland rice soil, in Proceedings of Symposium on Paddy Soils, 235-250. Science Press, Beijing.
- 15. Ponnamperuma, F. N., 1972: The chemistry of submerged soil. Advances in Agronomy, 24:29-
- 16. Randhawa, N. S., et al, 1978: Micronutrients. in Rice & Soil, 581-604, International Rice Research institute.

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF ELEMENTAL MIGRATION IN SOILS UNDER SUBMERGED CONDITION

Zhang Ganlin and Gong Zitong
(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing, 210008)

Summary

Activation and migration and their geochemical characteristics of elements under simulated submerged condition were studied, with red soils and fluvo-aquic soils as substrates. The results showed that leached elements came from different soil parts. The activities of Fe, Mn, Ca and Mg were strengthened, and their migrating abilities increased. Migration coefficient of Mn was nearly as large as that of Ca and Mg. The orders of elements migration in the two soils were different, in the red soil, being the order of Ca > Mn > Fe > Mg, Na > K > Si, P > Al, but Ca > Mg > Mn > Na > K, Fe > P > Si > Al in the fluvo-aquic soils.

Elements which have similar geochemical properties had similar behaviors during migrating processes, thus there existed close correlations among them and they took the near locations each other in the diagrams derived from principal component analysis. There were several distinctive groups of leached elements:

- I. Mg, Ca, Sr, Ba. (IIA Family)
- II. Fe, Mn, Co. (Ferrous elements)
- III. K, Na, Si, Al. (Lithophile elements)

Soil processes causing the activation and migration of elements included reduction, bio-carbonization, complexation and hydration. Element leaching type of red soil was a dystric geochemical one, while Meadow soil between the eutric and carbonated geochemical leaching types. Phase equilibrium analysis showed that under the condition of submergence and continuous removal of percolation solution, the stable product of chemical weathering of minerals the in the two soils was kaolinite.

Key words Submerged soils, Element migration, Pedogeochemical features Mineral transformation