

钙质变性土形成中的某些地球化学特征

张 民 龚子同

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文从钙质变性土中若干元素在土壤、铁锰结核和钙质结核中的分布、富集、赋存形式及其相关性,探讨了钙质变性土形成的某些地球化学特征。结果表明:钙质变性土中既有Ca、Sr的活跃迁移;又有Mn、Fe、Co、Ni和P等的活跃迁移,因而钙质变性土兼有钙层和水成土又不完全与它们相同的成土地球化学特点。

钙质母质上发育的变性土在世界范围内都是非常普遍的^[1,2]。我国的变性土也主要是发育在石灰性母质上^[3]。钙质变性土中常出现铁锰结核和钙质结核。结核作为最常见的土壤新生体,是土壤中元素迁移和富集的产物,不仅具有表征成土过程的意义,而且由于铁锰氧化物与多种重金属元素元素的共生作用,对于研究环境变迁也具有重要意义。本文根据钙质变性土中两种结核的元素丰度、结核中元素富集和土壤、结核中元素间的相互关系,探讨变性土中元素在土体和结核中的迁移、积累规律和赋存形式。

一、供试样品和方法

本文所研究的变性土剖面分别采自广西的右江河谷盆地、淮北平原以及山东半岛的平原地区。9个剖面均发育于石灰性母质上,土壤各发生层均含有数量不等的碳酸盐(表1),在土壤地球化学分类上为碳酸盐类型^[4]。剖面所在地低平,属湖积冲积物沉积地区,并且是 $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$ 型地下水的富集区,为钙质结核的形成提供了丰富的物质基础。由于地下水

表1 钙质变性土中碳酸盐的分布

剖面代号	地 点	土壤层数	CaCO ₃ %		MgCO ₃ %		变异系数	
			范 围	平均值±标准差	范 围	平均值±标准差	CaCO ₃	MgCO ₃
I-1	广西田东	4	1.78—22.0	11.6±10.4	0.18—0.50	0.33±0.14	0.96	0.43
I-2	广西百色	4	5.18—36.5	26.8±14.6	0.03—0.18	0.12±0.07	0.54	0.60
II-1-1	安徽蒙城	6	1.63—6.53	2.62±1.94	0.33—0.90	0.54±0.22	0.74	0.41
II-1-2	安徽涡阳	5	1.73—7.02	3.37±2.20	0.18—0.75	0.41±0.25	0.65	0.61
II-2-1	山东枣庄	4	3.48—7.62	5.61±1.96	0.53—0.80	0.69±0.12	0.35	0.17
II-2-2	山东临沂	4	1.67—4.13	2.86±1.24	0.55—0.80	0.69±0.11	0.43	0.16
II-2-3	山东宁阳	4	1.12—15.1	8.04±7.11	0.46—1.09	0.73±0.27	0.89	0.37
II-2-4	山东高密	6	1.55—17.5	7.41±7.14	0.11—1.64	0.91±0.50	0.96	0.54
II-2-5	山东淄博	6	5.02—16.4	10.4±5.22	0.41—0.93	0.69±0.24	0.50	0.35

位较高,且随季节性变化,造成干湿交替和氧化还原交替的环境,也为铁锰结核的形成提供了条件。

供试土壤样品按发生层采取,同时在相应的层次采集铁锰结核和钙质结核样。结核表层包被的土粒用蒸馏水洗净,风干后磨细过100目筛。

土壤和结核的矿质全量用 Na_2CO_3 熔融法测定。微量元素全量用氢氟酸—高氯酸消化, Pb用原子吸收光谱法,其余元素用ICP等离子体发射光谱法测定。碳酸盐的测定用 0.025N HCl 浸提, 40℃保温 8 小时后,用原子吸收光谱法分别测定 Ca和 Mg,计算出 CaCO_3 和 MgCO_3 的含量。

二、结果与讨论

(一) 结核中元素的丰度

铁锰结核的全量化学组成符合风化壳组成的基本规律,以Si、Al、Fe 为主。但含Fe量增加超过Al,含Mn量增加超过K、Na、Ca和Mg。各种元素氧化物丰度的顺序为: $\text{SiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MnO} > \text{CaO} > \text{K}_2\text{O} > \text{MgO} > \text{Na}_2\text{O} > \text{TiO}_2 > \text{P}_2\text{O}_5$ (表2)。

从所测定的 9 种微量元素丰度来看,铁锰结核中以Ba的含量为最高;其次是V、Ni、Co 三种铁族元素;Pb和Cu在结核中的含量也较高,而Zn和Cr的含量则较低。各微量元素丰度的顺序为: $\text{Ba} > \text{V} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Sr} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cr}$ (表3)。

钙质结核具有不同的大小和形态,一般可分为软结核(又称锥形结核或面砂姜)、硬结核(又称完结核或刚砂姜)和钙质硬盘(又称砂姜盘)^[5]。三种不同形态结核的全量化学组成

表2 铁 锰 结 核 的 全 量 化 学 组 成
(占烘干重的%)

剖面代号	深度 (cm)	烧失量	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	MnO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	加和
Ⅱ—1—1	25—40	9.03	43.26	18.43	11.76	3.10	1.09	0.53	9.84	1.27	0.67	0.153	99.13
	60—105	8.24	45.52	19.44	12.43	1.85	1.27	0.53	7.93	1.44	0.77	0.145	99.56
Ⅱ—1—2	20—40	9.01	42.22	18.94	12.88	2.48	1.68	0.50	9.09	1.45	0.82	0.130	99.20
Ⅱ—2—1	60—90	17.52	31.14	19.00	10.04	13.71	1.19	0.39	5.20	0.88	0.46	0.223	99.75
Ⅱ—2—2	26—60	11.15	32.71	29.63	11.66	3.38	0.90	0.41	7.75	1.07	0.68	0.17	99.51
	60—76	17.00	31.13	16.80	10.44	13.81	1.07	0.39	6.96	1.04	0.65	0.11	99.40
Ⅱ—2—3	18—56	7.88	47.46	16.90	13.72	2.02	1.31	0.54	7.42	1.51	0.92	0.15	99.83

表3 铁 锰 结 核 中 某 些 微 量 元 素 含 量
(以烘干重为基数计算, ppm)

剖面代号	深度 (cm)	Cu	Zn	Co	Ni	Cr	V	Sr	Ba	Pb
Ⅱ—1—1	25—40	105.7	75.5	600.5	538.5	30.5	873.6	161.4	8861	245.9
	60—105	107.5	82.3	507.3	440.7	36.9	589.4	144.9	7633	345.2
Ⅱ—1—2	20—40	158.8	81.4	449.3	529.4	47.5	635.7	440.1	7452	318.6
Ⅱ—2—1	60—90	104.3	69.9	268.6	341.5	30.8	576.7	232.9	6147	187.7
Ⅱ—2—2	26—60	86.1	69.1	294.0	247.3	28.9	755.3	214.9	7884	129.4
	60—76	72.4	58.4	197.2	245.9	21.5	486.0	251.5	6800	330.6
Ⅱ—2—3	18—56	110.1	74.8	425.6	466.8	36.3	741.3	253.9	7073	243.1

和碳酸盐变化幅度较大。从表4可以看出,软结核的CaO和CaCO₃含量较硬结核和钙质硬盘为低,而Si含量较高,这与软结核里嵌埋有较多的土粒有关。另一方面随着发育程度的增加表现为碳酸盐富集,二氧化硅贫乏的现象。但钙质结核作为一个整体,其全量化学组成以CaO为主,在硬结核和钙质硬盘中其含量超过了SiO₂。各元素氧化物平均含量水平的顺序为:CaO>SiO₂>Al₂O₃>Fe₂O₃>MgO>K₂O>Na₂O>TiO₂>MnO>P₂O₅(表4)。

钙质结核中的各微量元素丰度都较低。从含量水平上看,以Ba为最高,其次是Sr。各微量元素丰度的顺序为:Ba>Sr>V>Zn>Ni>Cr>Co>Cu>Pb(表5)。

表4 钙质结核的矿质全量组成和碳酸盐含量
(占烘干重的%)

钙质结核的种类和样品数(n)		烧失量	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	加和	CaCO ₃	MgCO ₃
软结核 (n=6)	平均值	22.68	36.12	2.81	6.90	26.25	1.99	0.36	0.088	1.30	0.98	0.062	99.54	44.07	1.01
	标准差	4.89	8.58	0.59	1.28	6.11	0.50	0.06	0.022	0.27	0.29	0.015	—	10.63	0.62
硬结核 (n=10)	平均值	29.50	24.02	2.34	5.05	35.04	1.69	0.25	0.188	0.83	0.61	0.039	99.61	59.53	0.92
	标准差	5.50	10.39	0.80	1.43	6.99	0.60	0.03	0.166	0.40	0.42	0.020	—	11.78	0.52
钙质硬盘(n=1)		35.46	11.70	2.94	4.85	41.71	1.87	0.27	0.191	0.54	0.17	0.028	99.73	72.57	0.62

表5 钙质结核中某些微量元素的丰度
(以烘干重为基数计算,ppm)

钙质结核的种类和样品数(n)		Cu	Zn	Co	Ni	Cr	V	Sr	Ba	Pb
软结核 (n=6)	平均值	1.4	36.2	3.5	16.8	21.4	54.4	171.2	336.0	1.7
	标准差	1.2	17.2	3.3	8.3	18.0	15.5	141.4	103.6	4.3
硬结核 (n=10)	平均值	1.5	25.9	5.9	14.0	10.6	39.1	200.0	299.2	4.5
	标准差	2.5	16.8	6.3	11.2	15.6	18.3	184.1	173.4	9.8
钙质硬盘(n=1)		3.6	35.5	13.2	24.4	4.0	54.5	332.1	256.7	Tr

(二)结核中元素的富集

元素在两种结核的富集顺序差异很大。为了排列元素的相对富集顺序,我们把元素在结核中的平均含量与相应土壤层作比较,按比值的大小排列顺序。比值大于1,说明元素在结核富集,比值小于1的则在结核中贫化。富集与贫化的元素之间用虚线隔开。虚线右边的元素仍按相对积聚程度来排列(表6)。

从表6可以看出,铁锰结核中富集了大量的Fe和Mn。与土体相比,Fe的平均含量高于土壤3—5倍,而Mn的平均含量则高于土壤64.5倍。虽然从含量上Fe高于Mn,但首先是Mn的富集。结核中MnO/Fe₂O₃的比值约20倍于土壤,这是由于Fe和Mn元素的地球化学行为差异所致。因为锰体系的标准氧化还原电位比铁体系高得多,在类似的环境条件下,锰氧化物更易被还原,同时土壤的pH和Eh值对锰的溶解度影响亦较小,尤其是在钙质土壤pH较高的条件下,锰比铁在土壤中更易迁移。从土壤剖面各层中氧化铁和氧化锰含量的变化幅度、平均含量及其变异系数(表7)可以看出锰在剖面中的垂直变化是明显的,且比铁更为强烈[6]。

除Fe和Mn的富集以外,Ca和P在结核中也表现为不同形式的相对富集。Ca富集主要是

表6

铁锰结核和钙质结核中元素的富集状况

化学成分	铁锰结核 (n=17)		钙质结核 (n=17)		土壤 (n=25)		元素平均含量之差		元素平均含量比较	
	平均值 ($\bar{X}_1$)	标准差 (S_1)	平均值 ($\bar{X}_2$)	标准差 (S_2)	平均值 ($\bar{X}_3$)	标准差 (S_3)	$\bar{X}_1 - \bar{X}_3$	$\bar{X}_2 - \bar{X}_3$	$\frac{\bar{X}_1}{\bar{X}_3}$	$\frac{\bar{X}_2}{\bar{X}_3}$
SiO ₂ %	39.09	6.63	27.57	11.26	61.59	7.03	-22.50	-34.02	0.63	0.45
Fe ₂ O ₃ %	19.88	4.10	2.54	0.70	5.22	1.23	14.66	-2.68	3.81	0.49
Al ₂ O ₃ %	11.85	1.21	5.69	1.54	13.96	2.29	-2.11	-8.27	0.85	0.41
CaO %	5.79	5.06	32.33	7.71	4.94	4.49	0.58	27.39	1.17	6.54
MgO %	1.22	0.23	1.81	0.53	1.96	0.60	-0.74	-0.15	0.62	0.92
TiO ₂ %	0.42	0.13	0.29	0.08	0.63	0.10	-0.21	-0.34	0.67	0.46
MnO %	7.74	1.39	0.15	0.13	0.12	0.12	7.62	0.03	64.50	1.25
K ₂ O %	1.24	0.23	1.01	0.40	1.86	0.27	-0.62	-0.85	0.67	0.54
Na ₂ O %	0.71	0.14	0.71	0.41	1.25	0.49	-0.54	-0.54	0.57	0.57
P ₂ O ₅ %	0.14	0.02	0.05	0.02	0.12	0.03	0.02	-0.07	1.17	0.42
Cu ppm	106.4	24.9	1.6	2.0	5.9	8.6	100.5	-4.3	18.03	0.27
Zn ppm	73.1	7.7	30.1	16.2	97.5	44.7	-24.4	-67.4	0.75	0.31
Co ppm	391.8	133.1	5.5	5.4	11.7	6.7	380.1	-6.2	33.49	0.47
Ni ppm	401.4	115.0	15.6	9.6	38.3	13.9	363.1	-22.7	10.48	0.41
Cr ppm	33.2	7.5	14.0	16.0	101.4	89.7	-68.2	-87.4	0.33	0.14
V ppm	665.4	121.8	45.4	17.5	112.6	26.8	552.8	-67.2	5.91	0.40
Sr ppm	242.8	89.6	197.3	158.6	150.3	114.5	92.5	47.0	1.65	1.31
Ba ppm	7407	798.4	309.7	139.8	608.1	180.7	6799	-298.4	12.18	0.51
Pb ppm	257.2	74.1	3.2	7.7	18.5	6.7	238.7	-15.3	13.90	0.17
铁锰结核元素的富集顺序	Mn>Co>Cu>Pb>Ba>Ni>V>Fe>Sr>Ca≈P: Al>Zn>Ti≈K>Si>Mg>Na>Cr									
钙质结核元素的富集顺序	Ca>Sr>Mn: >Mg>Na>K>Ba>Fe>Co>Ti>Si>P>Al≈Ni>V>Zn>Cu>Pb>Cr									

在铁锰结核的形成过程中CaCO₃与铁锰氧化物胶体同时沉淀有关。铁锰结核的微形态薄片观察表明,在CaCO₃含量较低的黑土层中的铁锰结核为发育完全或不完整的铁锰质结核或凝团。靠近凝团的表面部分有光性定向粘粒与铁共聚,很少或不含方解石,电子探针的分析结果也证明了这一点。图1是对结核光性定向粘粒与铁共聚点的电子探针能谱。分析结果表明,Ca的含量较低,而Si、Fe、Al的含量较高。而在CaCO₃含量较高的砂姜层中形成的铁锰结核,多为方解石—铁锰质混合凝团,电子探针在复合点的分析结果表明有较多的Ca、Mn和Fe存在(图2),这与化学分析的结果十分吻合。P在铁锰结核中富集则主要与铁锰氧化物对磷酸根离子的专性吸附有关^[6]。9种微量元素中,Co、Cu、Pb、Ni、V等重金属元素在铁锰结核中强烈富集。Ba和Sr两碱土金属元素表现富集,尤其是Ba在结核中的含量高出土壤十几倍。而Zn和Cr的含量则低于土壤。

钙质结核中富集的元素主要是Ca,与土体相比,结核中的CaO含量可高于土体几倍到几十倍,且主要以CaCO₃的形式存在(表8)。而Si、Fe、Al、Ti等元素含量则显著地低于土壤,表现为明显的富Ca贫Si与贫Ti。其它碱土金属元素除Sr稍有富集外,Mg和Ba的含量也低于土壤。从表7可以看出,除Ca、Sr、Mn以外,其它元素的丰度都低于土壤,说明Ca、Sr、Mn是钙质变性土成土过程中最活跃的元素。但从相对聚积的顺序来看,Ba和Co比其它微量元素富集程度高,这可能与Mn在钙质结核中稍有富集有关。

表7

土壤中 Fe_2O_3 和 MnO 含量在剖面中的变化情况

剖面代号	土壤层数	Fe_2O_3 (%)		MnO (%)		变异系数	
		范围	平均值±标准差	范围	平均值±标准差	Fe_2O_3	MnO
Ⅱ-1-1	6	4.40-5.60	4.94±0.51	0.082-0.100	0.090±0.010	0.10	0.11
Ⅱ-1-2	2	4.71-4.88	4.80±0.08	0.072-0.082	0.077±0.007	0.05	0.09
Ⅱ-2-1	4	6.14-6.44	6.32±0.14	0.126-0.255	0.174±0.061	0.02	0.35
Ⅱ-2-2	4	6.07-8.34	7.22±0.98	0.135-0.672	0.278±0.263	0.14	0.94
Ⅱ-2-3	4	3.64-4.43	3.94±0.34	0.046-0.101	0.071±0.023	0.09	0.33

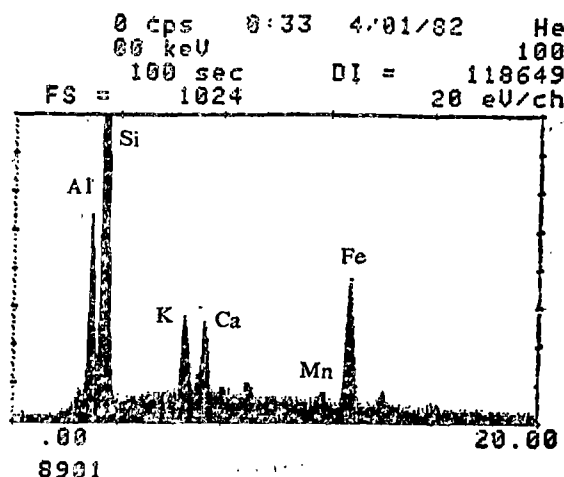


图1 铁锰结核中光性定向粘粒与铁共聚点的电子探针能谱

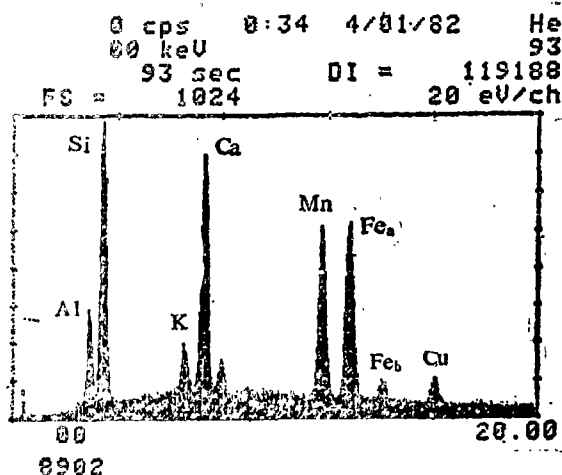


图2 方解石-铁锰质混合凝团复合点的电子探针能谱

另外值得注意的是Mn的富集,虽然钙质结核中Mn的量低于Fe,但Mn表现富集而Fe表现贫化。钙质结核形成过程中,Fe、Mn氧化物胶体随之沉淀。微形态薄片观察表明,钙质结核中以碳酸盐凝块和方解石为主^[7],电子探针和化学分析的结果都证明了这一点(图3和表8)。钙质结核中常见树枝状铁锰斑迹和包裹在其中的铁锰结核。图4是钙质结核中Fe-Mn斑迹点的电子探针能谱。分析结果表明,Fe和Mn在钙质结核中常集中分布,同时许多微量元素如Cu、Nd等在结核中与铁锰氧化物相伴生。

(三)土壤和结核中元素间的相关性

元素在土壤中的地球化学行为与元素的化学性质、赋存状态以及所处的生物、气候、母质等环境条件有关^[8]。因此在风化成土过程中,元素会产生分异现象。一般说来,性质差异较大的元素之间的相关性不明显,富集规律也不同。而性质相近的元素常有较显著的相关性。但也有一些元素,它们虽然不属于同类元素,但因常以不同的矿物形式共生在一起,或发生同晶置换而成为有相关性。为了探讨钙质变性土中元素间的相互关系,将19种元素间的相关系数矩阵列于表9中。

1. 铁族元素间的相关性: 19种元素中的Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni等7种元素属铁族元素^[9]。这些元素的地球化学性质相近,因此在地质体中常以不同的矿物共生。但在风化成土过程中,由于这些元素的化学性质的差异而产生分异。从表9可以

表8

钙质结核中碳酸盐的分布状况

项 目	钙质结核中碳酸盐(%)		CaCO ₃ 占碳酸盐总量(%)	全量化学成分(%)		CaCO ₃ 占全量CaO(%)	MgCO ₃ 占全量MgO(%)
	CaCO ₃	MgCO ₃		CaO	MgO		
平均值±标准差 (n=17)	54.84±13.79	0.93±0.53	98.3	32.33±7.71	1.81±0.53	95.0	24.5

看出, 7种元素中除 Ti和Cr 以外, 其余元素间都有显著的相关性。Fe、Co、Ni 三个变价过渡金属元素离子半径、电负性十分接近, 在风化成土过程中有着相同的迁移富集规律, 因此在多种土壤中表现为显著相关性^[10]。V在岩石中大部分并不以矾矿物形态存在, 而是在其它矿物中置换 Fe和Ti, 以较低浓度存在。象在岩石中一样, V在土壤中一般以交换态形式存在于铁氧化物中, 因此 Fe与V 无论是在土壤还是在铁锰结核和钙质结核中都呈显著正相关。因此土壤中比较活化的氧化铁可为植物提供V^[11]。Ti和Cr则与其它铁族元素不同, 除Ti与 Fe、Cr与 Mn有一定相关性外, 与其它铁族元素均无相关性。有研究表明, Ti和Cr常存在于稳定矿物(如金红石、锐钛矿、铬铁矿等)中, 这些矿物抗风化能力强, 使Ti和Cr的迁移富集规律与其它元素产生了差异。但在表生作用下, 土壤中另有一部分 Ti在铁镁硅酸盐中与Fe发生同晶置换占去Fe的位置^[11], 而与Fe呈一定相关性。Cr与Mn的相关性则与锰氧化物对Cr的专性吸附有关。

2. 亲硫元素间的相关性: 19种元素中Cu、Zn、Pb属亲硫元素, 它们具铜型离子常以硫化物形式存在于地质体中。但在表生作用下, 由于它们的活泼性不同(Pb>Cu>Zn)^[9], 迁移和富集的能力也不同, 在成土过程中产生分异现象。土壤中的Cu和Pb有显著相关性而与Zn则无相关性。K. Norrish的研究表明, 土壤中Cu主要与有机胶体结合, 活动性较强。而Zn则大部分以微量方式存在于硅酸盐矿物(如锌蒙脱石)中, 因此迁移能力较差^[11]。在铁锰结核中, Cu和Pb的富集程度很高, 仅次于Mn和Co, 而Zn则

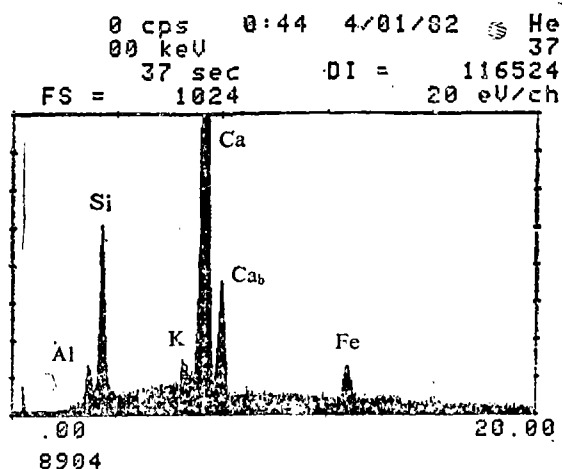


图3. 钙质结核中碳酸盐和方解石结点的电子探针能谱

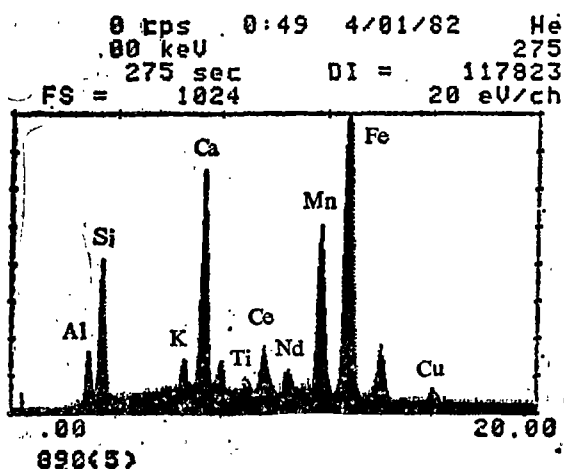


图4. 钙质结核中Fe-Mn斑迹点的电子探针能谱

表9

钙质变性土中19个元素间的相关系数(n=25)

元素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	Si	Fe	Al	Ca	Mg	Ti	Mn	K	Na	P	Cu	Zn	Co	Ni	Cr	V	Sr	Ba	Pb
1 Si				--	+			++	++										
2 Fe	-0.201		++			+	++				++		++	++		++	-		++
3 Al	-0.047	0.705		-		++		-	--		+	+	+		++	++	--		
4 Ca	-0.812	-0.349	-0.499		-	--								--		-		-	
5 Mg	0.417	0.206	-0.050	-0.422			+		+				+	++				++	
6 Ti	0.321	0.407	0.521	-0.591	0.173												--		
7 Mn	-0.134	0.691	0.310	-0.192	0.450	-0.028					++	+	++	++	+	++		++	++
8 K	0.553	-0.135	-0.002	-0.451	0.361	-0.246	0.079		++								++	++	
9 Na	0.656	-0.389	-0.548	-0.278	0.470	-0.293	-0.061	0.684							-		++	++	+
10 P	0.051	0.025	0.131	-0.117	0.119	0.298	-0.054	-0.036	-0.131									+	
11 Cu	-0.163	0.708	0.452	-0.206	0.181	0.203	0.732	-0.182	-0.228	0.021	0.122		++	++		++			++
12 Zn	0.050	0.229	0.498	-0.303	0.221	0.246	0.412	0.076	-0.309	0.194	0.842	0.333			++	+			
13 Co	-0.030	0.717	0.400	-0.322	0.466	0.084	0.881	0.063	-0.024	0.010	0.606	0.345	0.849	++		++		++	++
14 Ni	0.201	0.659	0.334	-0.476	0.603	0.110	0.824	0.279	0.218	0.008	0.182	0.873	0.316	0.281		++		++	++
15 Cr	-0.142	0.302	0.560	-0.176	0.122	0.196	0.424	0.077	-0.450	0.117	0.704	0.482	0.806	0.804	0.520	++		++	++
16 V	-0.013	0.851	0.769	-0.493	0.367	0.352	0.773	0.093	-0.272	0.090	0.182	0.873	0.806	0.804	0.520			++	++
17 Sr	0.191	-0.457	-0.552	-0.148	0.156	-0.531	-0.070	0.527	0.692	-0.356	-0.200	-0.387	-0.096	0.011	-0.365	-0.284			
18 Ba	0.287	0.393	0.120	-0.419	0.512	-0.186	0.757	0.542	0.438	-0.237	0.353	0.333	0.657	0.786	0.245	0.527	0.287		++
19 Pb	0.049	0.609	0.253	-0.293	0.385	-0.111	0.677	0.330	0.270	-0.018	0.259	0.056	0.666	0.786	-0.016	0.610	0.164	0.763	

++, --, 表示达到99%的显著性水平。

+, -, 表示达到95%的显著性水平。

不表现富集,其相关性与土壤中相类似。

3. 亲石元素间的相关性: 土壤中的Si、Al、Ca、Mg、Sr、Ba、K、Na、P等属于亲石(或亲岩)元素。这些元素属于岩石圈中造岩矿物的主导元素。钙质变性中Si与Ca呈极显著负相关,而Si与Mg、K、Na有显著的正相关, Si与其它元素均无相关性, 化学分析结果表明, 土壤中Ca主要以 CaCO_3 形式存在, 而在 CaCO_3 富集的土层中Si的含量必然相对减少。钙质结核主要是 CaCO_3 的富集, 因此结核中Si与Ca的负相关关系更为显著($r = -0.982^{**}n = 17$)。但Si与Mg在结核中仍有一定的正相关, 这种关系表明, 无论是在土壤还是在结核中, Mg主要存在于硅酸盐矿物晶格中, 很少以 MgCO_3 的形式存在于土壤或由土体向结核中富集^[7]。

Ca、Mg、Sr、Ba同属碱土金属元素, 化学性质十分相似。但在土壤中, 这4种元素间的相关性与铁族元素相反, Ca与Sr的正相关关系不明显($r = +0.148$), Ca与Mg、Ba则呈显著负相关, 在 CaCO_3 富集的土层中, Mg和Ba相对减少。在钙质结核中, Ca与Mg、Ba仍呈一定负相关, Mg和Ba的丰度也低于土体。

K和Na两种碱金属元素在土壤中呈显著正相关, 在铁锰结核和钙质结核中相关性也达极显著水平($r_{Fe} = +0.914^{**}n = 7$; $r_{Ca} = +0.944^{**}n = 17$), 并且K、Na两元素无论在土壤中还是在两种结核中都与Si呈极显著正相关, 说明K和Na主要存在于硅酸盐矿物的晶格中。

4. 铁锰氧化物对元素间相关性的影响: 相关分析表明, 元素间的相关性在土壤和在铁锰结核中有明显的差别。由于铁锰结核中同时富含Fe和Mn, 而铁锰氧化物在结核中是各自以分开的状态存在的^[11], 使得许多元素与Fe和Mn的相关性在土壤和在结核中明显不同。例如P在土壤中与其它18种元素间均无相关性, 表现出其独特的地球化学特点。但在铁锰结核中则与Fe呈显著正相关($r = +0.684^{*}n = 7$), 与Ca呈显著负相关($r = -0.720^{*}n = 7$), 说明P在铁锰结核中富集主要是以Fe-P形式存在, 其原因是Fe的氧化物对磷酸根离子产生专性吸附^[6], 在铁氧化物向铁锰结核富集的同时, P在结核中也产生了富集。再如, Co在土壤中与Fe和Mn都呈极显著正相关, 而Co在铁锰结核中与Fe则无相关性($r = -0.198$ $n = 7$), 但Co与Mn的相关性却仍达显著性水平($r = +0.786^{*}n = 7$)。说明土壤中的Co主要是与Mn结合的, Mn的氧化物比Fe的氧化物对Co有更强的吸附作用, 而Fe氧化物只有在没有或很少有Mn氧化物存在时才吸附Co。由于Mn在土壤中的含量远远低于Fe, 所以Fe氧化物则可能吸附一定量的Co, 因而与Co呈显著的相关性。但在结核中有大量Mn氧化物存在的情况下, Co大多数是与Mn氧化物结合的, 由于Mn在结核中的富集率远远大于Fe, 所以被Mn氧化物吸附的元素也表现强烈富集, 其富集的顺序也与Mn氧化物对该元素吸附的强弱有关。此外, 由于钙质变性土中含有较多的 CaCO_3 , 土壤pH值较高, 而pH和Eh对Mn氧化物溶解度的影响比铁氧化物小, 因此许多重金属元素在结核中与Mn的相关性比Fe显著。如亲硫元素Cu和Pb, 亲石元素Ba在铁锰结核中强烈富集, 与Fe无相关性, 而与Mn则呈较好的正相关。其中Ba与Mn在结核中相关性最好($r = +0.897^{**}n = 7$), 这与Mn与Ba在土壤中极显著相关是一致的, 说明土壤中的Ba主要浓集在锰氧化物中, 这与沉积锰矿床地带Ba含量高的事实相吻合^{[11][9]}。研究表明, 在表生作用下, 土壤中的Fe和Mn常可成为带负电性的氧化物胶体迁移和向铁锰结核中富集^[8], 这种胶体常吸附Co、Ba、Cu、Pb、Ni、Zn等多种重金属离子而在结核中大量富集。这些被吸附的离子均非交换态, 这种富集现象是氧化物胶体专性吸附或选择吸附的结果^[6]。

5. 稳定元素与活跃元素间的相关性: 在土壤中Al和Ti常被看作为稳定性元素^[11], 从表9可以看出, 钙质变性土中Al和Ti呈极显著正相关, 在钙质结核中相关性更为显著($r =$

(下转第242页)

想, 土壤 SO_4^{2-} 的释放除受土壤原含 SO_4^{2-} 的影响外, 尚有其他因素的影响。

参 考 文 献

- [1] Aylmore, L. A. G. Karim, M. and Quirk, J. P. Soil Sci., 103: 10-15, 1967.
- [2] Couto, W., Lathwell, D. J. and Boulden, D. R. Soil Sci., 127: 108-116, 1979.
- [3] G. Y. Zhang, X. N. Zhang and T. R. Yu, J. Soil Sci., 38: 29-38, 1986.
- [4] Nodvin, S. C., C. T. Drisoll and G. E. Likens Soil, Sci., 142: 27-35, 1986a.
- [5] Nodvin, S. C., C. T. Drisoll and G. E. Likens Soil, Sci., 142: 69-75, 1986b.
- [6] 章钢娅、张效年, 用钡电极指示微机控制电位滴定法测水土中的硫酸根, 化学传感器, 第9卷, 第1期, 46-49页, 1989.

(上接第233页)

+ 0.919**n = 17)。利用Al和Ti与其它元素的相关关系可以说明元素在土壤中的相对活跃程度和土壤的发育阶段。与Al、Ti负相关越显著, 元素的迁移和富集程度就越大。钙质变性土中, Al、Ti和Sr、Ca呈显著负相关, 说明Sr和Ca是钙质土壤中迁移富集最活跃的元素。钙质结核正是这种迁移与富集的产物。另外, Na、K、Sr三种元素间呈极显著正相关, 且Na、Sr和Al又呈极显著负相关, 而Na和K并不在结核中富集。说明Na、K以及Sr三种元素是钙质变性土中易淋溶的元素, 随着成土过程的进行, 矿物风化所释放的Na、K和Sr不断淋溶或迁出土体。

总之, 钙质变性土中元素的迁移积累, 既有钙层土中伴随着碳酸钙的积累而出现的Ca、Sr的积累, 有时还有Ba的积累; 又有水成土在氧化还原条件下出现的Mn、Fe、Co、Ni等变价元素的迁移积累^[12], 同时, 也涉及到P的迁移积累。因此, 钙质变性土兼有钙层土和水成土又不完全相同于它们的成土地球化学特点。这是土壤地球化学性质和土壤物理化学性质决定的。

参 考 文 献

- [1] Smith, D. 著(李连捷等译), 土壤系统分类概念的理论基础, 442-451页, 北京农业大学出版社, 1988.
- [2] Wilding, L. P., & R. Puentes, Vertisols, p. 17-18, Texas A&M University Printing Center 1988.
- [3] 黄瑞采等, 中国变性土和变性土壤的地理分布, 南京农业大学学报, 10(4):63-68, 1987.
- [4] 龚子同, 我国成土风化的地球化学类型, 土壤专报, 37号, 1-22页, 1980.
- [5] 刘良梧等, 钙质结核放射性碳断代的研究, 土壤学报, 23(2):106-112, 1986.
- [6] 熊毅等编著, 《土壤胶体》第一册, 132-247页, 科学出版社, 1983.
- [7] Mermut, A. R. & G. S. Dasog, Soil Sci. Soc. Am. J., 50: 382-391, 1986.
- [8] A. N. 彼列补曼著(龚子同等译), 后生地球化学, 118-122页, 科学出版社, 1975.
- [9] 南京大学地质学系编, 地球化学, 120-125页, 科学出版社, 1979.
- [10] 戴昭华等, 天津地区土壤中若干金属元素间的相关性, 土壤学报, 21卷3期, 1984.
- [11] 龚子同等著, 土壤地球化学的进展和应用, 281-296页, 222页, 科学出版社, 1985.
- [12] Gong Zitong, Advances in Soil Science, 5:179-200, 1986.