

西南乌江流域石灰岩风化过程中锰和磷的迁移富集

宋照亮^{1,2}, 朱兆洲^{2,3}, 杨成², 吴永锋²

(1. 浙江林学院 环境科技学院, 浙江 临安 311300; 2. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 3. 天津师范大学 水资源与水环境重点实验室, 天津 300387)

摘要: 如何提高石灰土中锰和磷矿质养分的植物利用效率, 已成为喀斯特地区面临的重要问题。选取乌江流域 9 条石灰岩风化剖面, 运用 *R* 型聚类分析和质量平衡法, 研究了石灰岩风化过程中锰和磷迁移富集行为。结果表明, 区内石灰土中锰和磷的富集程度远高于上陆壳、桂林石灰土和世界土壤。土壤中锰的富集是钙等易溶元素迁出以及锰从剖面上部淋滤到下部并沉淀的结果。磷在石灰土中的富集主要是钙等更易溶组分迁出的结果。研究区石灰土相对于桂林石灰土具有低 pH 值特征, 相对于桂林石灰土、世界土壤和上陆壳具有低盐基度特征, 其富集的锰和磷具有一定的迁移活性。图 4 表 1 参 23

关键词: 土壤学; 锰; 磷; 富集与释放; 石灰岩风化; 乌江流域

中图分类号: S151; X142 文献标志码: A 文章编号: 1000-5692(2008)06-0705-06

Mobility and enrichment of manganese and phosphorus during limestone weathering in the Wujiang Catchments of southwestern China

SONG Zhao-liang^{1,2}, ZHU Zhao-zhou^{2,3}, YANG Cheng², WU Yong-feng²

(1. School of Environmental Sciences and Technology, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China; 3. Tianjin Key Laboratory of Water Resources and Aquatic Environments, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

Abstract: How to improve phyto-availability of mineral nutrients Mn and P in calcareous soils has already become an important problem in karst areas. The study selected 9 limestone weathering profiles from the Wujiang Catchments, and investigated the mobility and enrichment behavior of Mn and P during limestone weathering with methods of *R*-type cluster analysis and mass balance calculation. The purpose of the study is to offer scientific references for cycle regulation of mineral nutrients such as Mn and P in karst areas. The results showed that our calcareous soils were rich in Mn and P relative to upper continental crust (UCC), Guilin calcareous soils (TS and MS) and world soil (WS). The enrichment of Mn in our studied calcareous soils was a result of preferential leaching of other more soluble elements (e.g., Ca) from the studied profiles and precipitation of supergene Mn in the lower part of the studied profiles. The enrichment of P in our studied calcareous soils was a result of preferential leaching of other more soluble elements such as Ca from the studied profiles. Our studied calcareous soils had lower pH values than those from MS, lower base cation contents than MS, WS and UCC implying that Mn and P in our studied calcareous soils have certain mobility. [Ch, 4 fig. 1 tab. 23 ref.]

Key words: pedology; manganese(Mn); phosphorus(P); mobility and enrichment; limestone weathering;

收稿日期: 2008-01-06; 修回日期: 2008-05-30

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX32SW2140); 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2006CB403200); 浙江林学院科学研究发展基金资助项目(2351000741)

作者简介: 宋照亮, 讲师, 博士, 从事环境地球化学、环境评价与修复等研究。E-mail: songzhaoliang78@163.com

the Wujiang Catchments

土壤中有效态锰(Mn)^[1]和磷(P)^[2-4]的不足是制约世界很多地区(尤其是喀斯特地区)植物生长的关键因素之一。但土壤中过量的锰可能会造成土壤污染^[5],而过量的磷则会导致水体富营养化^[6]。因此,如何提高锰和磷(尤其是磷)的植物利用效率,已成为土壤科学和环境科学共同关注的重要问题^[1-2,6-7]。然而,由于母岩成分、成土条件和人类活动等的差异,不同土壤中锰和磷的含量水平和可利用性相差很大^[1,5,7-9],给农业生产和环境保护带来很大困难。碳酸盐岩是富含锰和磷矿物(如菱锰矿和磷灰石等)的化学沉积岩,这种母岩发育形成的石灰土一般也富含锰和磷等矿物养分^[10],其状态和转化具有重要的植物营养和环境意义。然而,石灰土中锰和磷的富集特征与机制^[8,11-13]、供给与流失^[3-4,12]以及锰对磷的固定作用等问题目前还未达成共识。笔者以中国西南乌江流域石灰岩风化剖面为例,探讨上述问题,旨在增进对锰和磷生物地球化学循环的了解,同时也为农业生产和环境保护提供科学依据。

1 材料与方法

乌江是长江上游最大的支流,其流域基岩类型在上游以石灰岩为主,在中下游以石灰岩、白云岩和碎屑岩为主。上游石灰土分布广,植被以灌草丛为主;中下游石灰土和黄壤广泛分布,植被以小乔木和灌草丛为主。2004年8月,对乌江流域思南千佛(Q1和Q2)、龙里把关(B4)、贵阳杨中(Y1和Y2和Y3)、威宁金钟(G1和M1)和清镇王家(W1)等9条石灰岩风化剖面进行了系统采样。为减少物理侵蚀和局部混合,剖面位置选择于总体为高地的局部小洼地中^[14]。所有风化剖面都以人工方式挖到基岩为止。剖面样品自下而上地用刻槽法进行分层采集。各剖面位置分布及样品分析测试方法参见文献^[15]。用样品和上陆壳(UCC)^[16]计算元素的富集系数($E_X = W_{X(\text{样品})}/W_{X(\text{UCC})}$,其中 $W_{X(\text{样品})}$ 和 $W_{X(\text{UCC})}$ 分别为样品和上陆壳中元素X的含量)。R型聚类分析用SPSS 11.5软件的组间平均联接和Pearson相关系数法。

2 结果与分析

2.1 结果

母岩和剖面深度权重平均化学组成及相关参数数据见表1。该表说明,石灰岩剖面母岩组成以CaO为主(51.09%~53.60%),从母岩到土壤CaO和CO₂质量分数迅速下降,而SiO₂,TiO₂,Al₂O₃,Fe₂O₃的质量分数和烧失量(L_{0,1},主要反映有机质质量分数)迅速上升。研究区石灰土呈中偏弱酸性(平均pH 6.5),pH值低于桂林试验场石灰土(TS)^[12]和毛村石灰土(MS)^[17]的相应值;CaO和Na₂O质量分数与MS的相应值相当,均低于世界土壤(WS)^[18]和UCC^[16];MgO质量分数与WS相应值相当,均低于MS和UCC相应值;K₂O质量分数略高于MS,但显著低于WS和UCC;MnO和P₂O₅质量分数显著高于TS,MS,WS和UCC。

母岩和剖面土壤相对于UCC的锰富集系数(E_{Mn})和磷富集系数(E_P)见图1,相对于UCC,TS,MS,WS以及各自母岩,锰和磷在研究区土壤中都有不同程度的富集。母岩中 E_{Mn} 除Q1,B4,G1和M1的母岩稍高(仍小于1)外,都很低;而土壤中 E_{Mn} 值都大于1,可见,在岩石风化过程中锰发生了显著富集。母岩中 E_P 都显著大于1;土壤中 E_P 又略大于其母岩的相应值,且远大于TS,MS和WS的相应值,由此可知,在岩石风化过程中磷发生了轻微富集。

对母岩和剖面进行锰和磷及相关常量组分的R型聚类分析(图2)表明,母岩中钠、锰、磷、硅和钙具有微弱的相关关系;风化剖面中锰与硅有很好的相关关系,磷与L_{0,1}有较好的相关关系,锰、磷、铝、铁、钛和钾等组分间也具有较好的相关性。

2.2 锰和磷的富集机理

母岩中钠、锰、磷、硅和钙间的弱相关关系(图2a)说明,母岩中锰和磷可能主要存在于锰-磷酸盐、方解石和斜长石等物相中。风化剖面中锰与硅、铝、铁、钛和钾等的相关性(图2b)说明,母岩

表 1 母岩、剖面平均与桂林石灰土(TS 和 MS)、世界土壤(W S)、上陆壳(UCC)的化学组成及相关参数

Table 1 Bulk chemical data and related parameters of bedrock and average soil profiles compared with Guilin Soil (TS and MS), world soil (WS) and upper continental crust (UCC)

采样点	剖面编号	剖面深度/m	样品类型	pH	各化学成分的质量分数/(g·kg ⁻¹)											
					L _{0.1}	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂
思南千佛	Q1	0.82	R ^e		1.5	29.7	6.7	1.6	4.4	0.4	4.2	527.4	0.7	0.9	2.3	411.0
			AS(3) ^f	6.72	135.0	549.0	20.3	166.5	84.3	1.7	10.3	13.5	2.0	10.4	3.5	
龙里把关	Q2	0.62	R		1.5	43.1	5.3	1.6	2.3	0.1	4.0	525.4	1.0	0.1	3.0	408.0
			AS(3)	6.69	137.9	511.5	20.8	175.9	101.6	1.8	12.2	15.9	1.5	14.1	3.5	2.5
贵阳杨中	B4	1.02	R		1.0	35.7	5.3	1.6	3.4	0.5	3.0	526.9	1.7	0.6	3.2	410.2
			AS(4)	7.06	150.3	619.8	23.3	103.0	53.8	2.4	8.1	19.9	1.3	9.6	3.7	4.4
威宁金钟	Y1	0.71	R		1.0	32.0	4.7	1.5	1.6	0.1	8.4	521.0	0.7	0.6	2.3	413.6
			AS(3)	6.50	127.9	663.3	15.5	120.6	41.9	1.4	6.0	10.9	1.1	3.3	3.6	
清镇王家	Y2	0.31	R		2.1	31.5	4.7	1.6	2.8	0.1	2.4	525.1	0.4	0.1	2.3	411.3
			AS(2)	5.53	255.8	467.7	11.5	161.0	53.3	1.5	9.0	23.3	0.7	4.2	5.0	10.0
广西桂林	Y3	0.62	R		4.5	17.3	7.3	1.5	1.3	0.1	3.8	535.6	0.4	0.4	2.7	417.3
			AS(2)	6.18	141.8	467.4	15.2	211.9	63.4	1.1	14.4	45.2	1.0	3.8	4.5	24.9
世界	G1	0.52	R		1.5	27.0	4.7	1.6	1.6	0.5	3.7	536.0	0.7	0.5	3.0	417.5
			AS(2)	6.54	168.5	523.1	15.5	194.3	60.8	1.1	9.0	15.6	1.4	3.3	4.0	0.6
世界	M1	1.57	R		2.0	30.1	7.7	21.2	4.7	0.4	8.3	510.9	0.7	6.8	2.6	398.6
			AS(3)	6.67	135.6	592.4	12.7	148.5	62.1	2.0	13.7	11.4	1.3	9.9	4.0	
世界	W1	0.37	R		1.0	21.0	5.0	1.6	1.6	0.1	43.1	494.1	0.7	0.5	2.3	421.1
			AS(2)	6.01	200.9	492.6	16.6	184.6	62.8	2.1	10.1	12.0	1.3	7.2	4.4	
世界	TS ^a	0.8	AS(4)	6.93						1.2					0.9	
			MS ^b	7.05						0.2	28.0	13.0	1.0	3.0	2.0	
世界	WS ^c					710.0	8.0	134.0	60.0	1.0	8.0	21.0	7.0	17.0	2.0	
世界	UCC ^d					660.0	5.0	152.0	50.0	1.0	22.0	42.0	39.0	34.0	2.0	

说明:a 据何子平等(2001)^[12]; b 为根区土, 据卢玫桂等(2006)^[17]; c 据陈怀满(2005)^[18]; d 据 Taylor 等(1985)^[16]; e 母岩; f 土壤剖面深度权重平均, 括号内数字表明用于求平均值的样品数; L_{0.1} 烧失量(loss of ignition)。

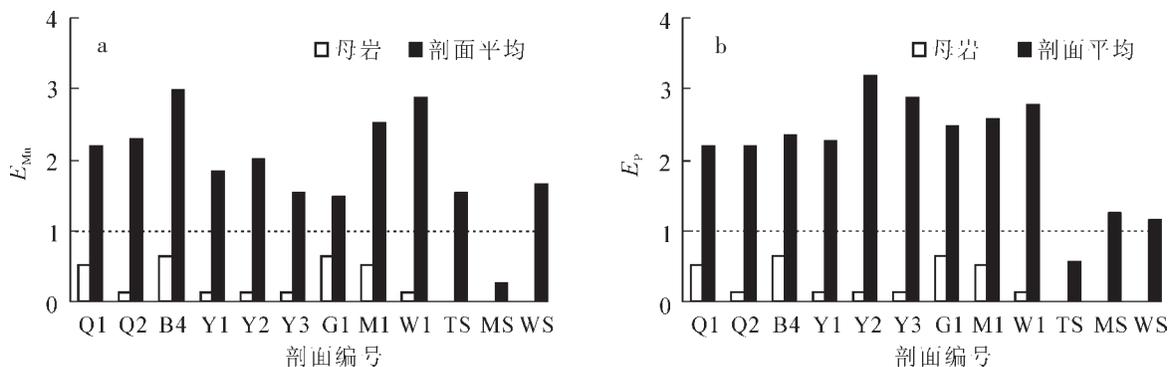


图 1 相对于 UCC 的不同剖面中母岩和剖面深度权重平均富集系数

Figure 1 Enrichment factor of various bedrocks and depth-weighted average of profiles (versus UCC)

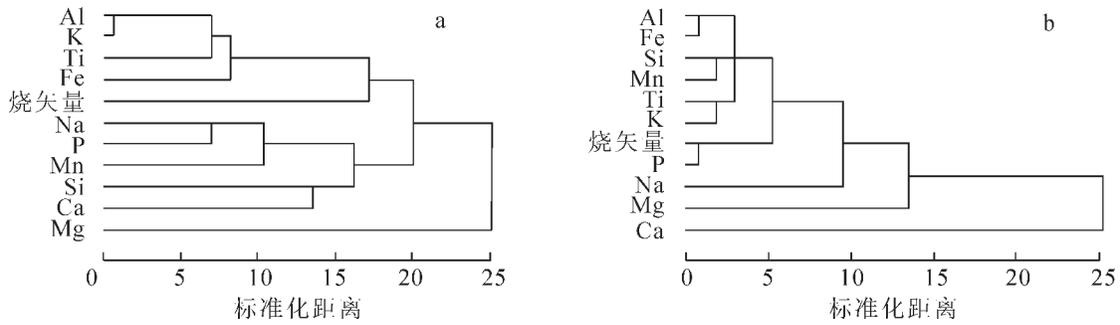


图2 锰、磷和其他组分 R-型分层聚类分析树状图: a. 母岩样品; b. 风化剖面样品

Figure 2 Dendrograms showing results of R-type hierarchical cluster analysis of Mn, P and other components: a. bedrock samples; b. weathering profile samples

风化过程中释放的锰易被无定型硅和黏土矿物等吸附, 不易从剖面迁出; 磷与 $L_{0.1}$ 、铝、铁和锰之间的高相关性, 说明母岩风化过程中释放的磷可能大部分被有机质、黏土矿物和铁锰氧化物/氢氧化物吸附。

为进一步了解风化剖面中锰和磷的富集机理, 计算元素迁移系数 ($M_X = (W_X/W_{TiO_2})_{样品} / (W_X/W_{TiO_2})_{母岩}$, 其中 $(W_X / W_{TiO_2})_{样品}$ 和 $(W_X / W_{TiO_2})_{母岩}$ 分别为样品和母岩中组分 X 与 TiO_2 的质量比) [19-20]。计算表明 (图 3 和图 4a), M_{Mn} 除在剖面 B4 和 G1 接近或小于 1 外, 在其余剖面中均大于 1。根据上述特征并结合锰的富集特征 (图 1a) 可知, 富锰母岩 (B4 和 G1 剖面母岩) 风化过程中释放的锰超出无定型硅、黏土矿物等吸附能力而淋溶损失, 锰在土壤中的富集与磷和钙等其他易溶元素迁出引起的残留富集机制有关; 而贫锰母岩 (B4 和 G1 剖面母岩除外) 风化过程中释放的锰因无定型硅、黏土矿物等吸附而淀积, 说明土壤锰的富集与锰周期性淋溶-淀积引起的淀积富集机制有关。 M_P 在所有剖面中均小于 1, 说明母岩风化过程中释放的磷超出了难溶有机质、黏土矿物和铁锰氧化物/氢氧化物的固定能力而淋溶损失, 它在土壤中的富集与钙等更易迁移的元素淋失引起的磷残留富集机制有关 (图 3 和图 4b)。

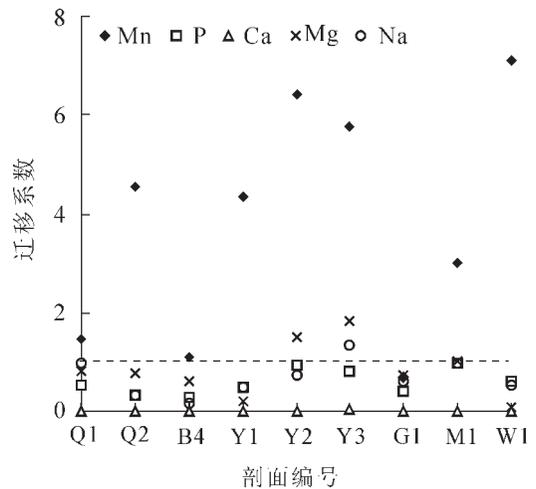


图3 不同剖面锰、磷、钙、镁和钠相对于各自母岩的深度权重平均迁移系数 (假设钛不迁移)

Figure 3 Depth-weighted average of mobility factor of Mn, P, Ca, Mg and Na in weathering profiles relative to their respective bedrock samples assuming the immobility of Ti

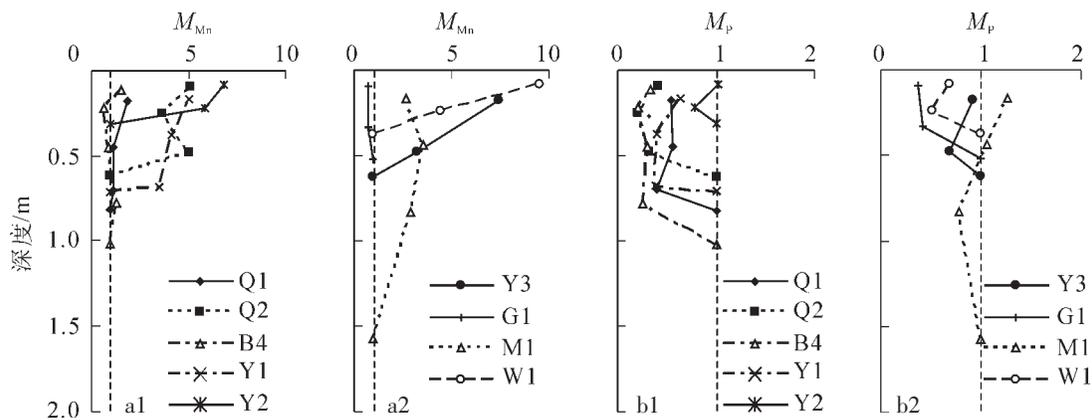


图4 不同风化剖面中迁移系数随深度的变化: a. 锰的迁移系数; b. 磷的迁移系数

Figure 4 Variation of mobility factor with depth in various weathering profiles: a. M_{Mn} ; b. M_P

2.3 锰和磷的供给与流失

在石灰土的高盐基状态和 pH 值 7.5 ~ 8.5 条件下, 多数元素的溶解度较低, 很难被植物利用^[21]。然而, 石灰土上的喜钙植物可通过以下方式适应石灰土环境: ①在植物根系表面繁殖菌根真菌, 提高矿物养分的吸收效率^[22-23]; ②植物根系分泌有机酸及其阴离子, 增强植物根对根际难溶养分的吸收^[3-4, 22]。研究区石灰土呈中偏弱酸性(pH 5.5 ~ 7.5), 其平均 pH 值低于 TS 和 MS 的相应值(分别为 6.93 和 7.05), 钙、钠和钾等盐基质量分数显著低于 WS 和 UCC, 镁盐基质量分数也低于 MS 和 UCC 的相应值, 而锰和磷质量分数则显著高于 TS^[12], MS^[17], WS^[18]和 UCC^[16]的相应值(表 1 和图 1)。此外, 根据前面聚类分析结果(图 2b), 区内石灰土中锰和磷主要以专性吸附态和有机质结合态等较易被植物吸收的形态存在。故在不施磷肥或锰肥的情况下, 毛黄栌 *Cotinus coggygia* var. *pubescens* 等喜钙植物可以通过分泌二元/三元有机酸及其阴离子, 利用石灰土中富集的锰和磷。此外, 石灰岩在风化过程中有相当一部分的磷从风化剖面中淋滤迁出(图 3 和图 4), 因此, 在乌江流域进行农业生产和环境保护时, 要充分考虑磷流失可能引起的周围淡水富营养化问题。

2.4 锰与磷的关系

土壤中的磷可分为有机磷和无机磷, 其中无机磷被认为占有主导地位(占全磷量的 50% ~ 90%), 主要以磷酸铝类化合物(Al-P)、磷酸铁类化合物(Fe-P)、磷酸钙(镁)类化合物(Ca-P)和闭蓄态磷(O-P) 4 种形态存在^[18]。磷在酸性土中以难溶的 Al-P 和 Fe-P 为主, 在中性土中以易溶的 Ca-P 为主, 在碱性土中以难溶的 Ca-P 为主^[18]。研究区石灰土呈中偏弱酸性, 相对于 WS 和 UCC 等, 钙质量分数较低, Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 的质量分数一般, 而 MnO 和 P₂O₅ 质量分数则较高, 其中 MnO 质量分数是 P₂O₅ 的 1/3 左右(表 1 和图 1)。Mn-P 相关性(图 2b)进一步说明, 研究区石灰土中相当一部分磷可能以 Mn-P 存在。相对于有机 P, Fe-P 和 Al-P, 根际土壤中的 Mn-P 在根系分泌物(如各类还原性有机酸)的酸化或还原等作用下更易释放^[2]。因此, 研究石灰土中 Mn-P 相互作用对提高植物磷利用效率和防止磷流失有重要意义。

3 结论

①相对于上陆壳(UCC)、桂林石灰土(TS 和 MS)、世界土壤(WS)和各自母岩, 锰和磷在研究区石灰土中显著富集。②受石英或无定型硅、黏土矿物等表面吸附能力影响, 富锰母岩发育的土壤中锰的富集与磷和钙等易溶元素迁出引起的残留富集有关; 而贫锰母岩发育土壤中锰的富集与锰的淀积富集有关。磷在石灰土中的富集主要与钙等其他更易溶组分迁出引起的弱残留富集有关。③研究区石灰土相对于桂林石灰土(MS)具有低 pH 值特征, 相对于桂林石灰土(MS)、世界土壤(WS)和上陆壳(UCC)具有低盐基度特征, 其富集的锰和磷具有一定的迁移活性, 进一步研究石灰土中 Mn-P 相互作用对提高植物磷素利用效率和防止磷素流失有重要意义。

参考文献:

- [1] FANG Z, ZHANG Y, ZHANG F, *et al.* Mechanisms of difference in Mn efficiency between wheat and oilseed rape[J]. *Pedosphere*, 2000, **10** (3): 213 - 220.
- [2] LU Q, LIAO Z. Comparative study on characteristics of P fixation by Mn, Fe and Al[J]. *Pedosphere*, 1997, **7** (4): 325 - 330.
- [3] STRÖM L, OWEN A G, GODBOLD D L, *et al.* Organic acid behaviour in a calcareous soil: sorption reactions and biodegradation rates[J]. *Soil Biol Biochem*, 2001, **33** (15): 2 125 - 2 133.
- [4] STRÖM L, OWEN A G, GODBOLD D L, *et al.* Organic acid behaviour in a calcareous soil: implications for rhizosphere nutrient cycling[J]. *Soil Biol Biochem*, 2005, **37** (11): 2 046 - 2 054.
- [5] BOUDISSA S M, LAMBERT J, MÜLLER C. Manganese concentrations in the soil and air in the vicinity of a closed manganese alloy production plant[J]. *Sci Total Environ*, 2006, **361** (1 - 3): 67 - 72.
- [6] JORDAN P, RIPPEY B. Lake sedimentary evidence of phosphorus, iron and manganese mobilisation from intensively fertilised soils[J]. *Water Res*, 2003, **37** (6): 1 426 - 1 432.

- [7] YANG J, HUANG J, PAN Q, *et al.* Soil phosphorus dynamics as influenced by land use changes in humid tropical, southwest China[J]. *Pedosphere*, 2005, **15** (1): 24 – 32.
- [8] 邢光熹, 朱建国. 土壤微量元素和稀土元素化学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 1 – 325.
- [9] MOREAU R, PÉTARD J. Surface reactivity in tropical highly weathered soils and implications for rational soil management[J]. *Pedosphere*, 2004, **14** (4): 409 – 423.
- [10] JI H, WANG S, OUYANG Z, *et al.* Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau I. The formation of the Pingba profile[J]. *Chem Geol*, 2004, **203** (1 – 2): 1 – 27.
- [11] PROHIC E, HAUSBERGER G, DAVIS J C. Geochemical patterns in soils of the karst region, Croatia[J]. *J Geochem Explor*, 1997, **60** (2): 139 – 155.
- [12] 何子平, 蒋忠诚, 吕维莉, 等. 岩溶动力系统对典型石灰岩土肥力特征的影响[J]. 中国岩溶, 2001, **20** (3): 231 – 235.
- [13] DRIESE S G, JACOBS J R, NORDT L C. Comparison of modern and ancient Vertisols developed on limestone in terms of their geochemistry and parent material[J]. *Sediment Geol*, 2003, **157** (1 – 2): 49 – 69.
- [14] CHADWICK O A, GAVENDA R T, KELLY E F, *et al.* The impact of climate on the biogeochemical functioning of volcanic soils[J]. *Chem Geol*, 2003, **202** (3 – 4): 195 – 223.
- [15] SONG Z, LIU C, HAN G, *et al.* Enrichment and release of rare earth elements during weathering of sedimentary rocks in Wujiang Catchments, SW China[J]. *J Rare Earths*, 2006, **24** (4): 491 – 496.
- [16] TAYLOR S R, MCLENNAN S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution* [M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985: 312 – 312.
- [17] 卢玖桂, 曹建华, 何寻阳. 桂林毛村石灰土和红壤元素生物地球化学特征研究[J]. 广西科学, 2006, **13** (1): 58 – 64.
- [18] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 549.
- [19] BRIMHALL G H, DIETRICH W E. Constitutive mass balance between chemical composition, relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: results on weathering and pedogenesis[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, **51** (3): 567 – 587.
- [20] MIDDELBURG J J, VAN DER WEIJDEN C H, WOITTEZ J R W. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks[J]. *Chem Geol*, 1988, **68** (3 – 4): 253 – 273.
- [21] CHEN Y, BARAK P. Iron nutrition of plants in calcareous soils[J]. *Adv Agron*, 1982, **35** (1): 217 – 240.
- [22] MARSCHENER H. Role of root growth, arbuscular mycorrhiza, and root exudates for the efficiency in nutrient acquisition[J]. *Field Crops Res*, 1998, **56** (1 – 2): 203 – 207.
- [23] LANDEWEERT R, HOFFLAND E, FINLAY R D, *et al.* Linking plants to rocks: ectomycorrhizal fungi mobilize nutrients from minerals[J]. *Trends Ecol Evol*, 2001, **16** (5): 248 – 254.