

不同粒径铁锰结核的地球化学特征的研究

黄琼瑶^{1,2}, 唐建生¹, 时坚¹, 邹胜章¹, 苏春田¹

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西桂林 541004; 2. 广西师范大学生命科学学院, 广西桂林 541004)

摘要 [目的] 了解一些重金属元素在土壤中的迁移、溶解和沉淀及影响条件。[方法] 对黎塘岩溶区不同粒径铁锰结核的颜色及元素含量进行了研究。[结果] 结果表明, 该区域的铁锰结核主要是高铁低锰的结核; 对于不同粒径的氧化物含量各不相同, 同一粒径的氧化物含量中以氧化铁为主; 而在重金属含量中, 该区域的铁锰结核主要是富集Cr(VI)、Pb等几种元素。[结论] 研究结果对植物的吸收、作物营养的有效性和土壤的改良等都具有重要的意义。

关键词 铁锰结核; 氧化物; 重金属

中图分类号 X144 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2009)03-01350-03

Research on the Geochemical Character of Different Sizes of Iron-manganese Nodules

HUANG Qiongyao et al (Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin, Guangxi 541004)

Abstract [Objective] The migration, dissolution and precipitation of some heavy metal elements in soil and the effects of condition on it were explored. [Method] The color and element of different sizes of iron-manganese nodules in the Litang Karst area were studied. [Results] The results showed that the nodules with high content of iron and low content of manganese was main iron-manganese nodules in the region; the oxide content varied with the variation of nodule size and the oxide content in the same size mainly was iron oxide. In heavy metals, Cr(VI), Pb and other several elements were rich in iron-manganese nodule in the region. [Conclusion] The result was of great significance in the plant-absorbing, the effectiveness of crop nutrition and soil improvement.

Key words Iron-manganese nodule; Oxides; Heavy metal

研究广西黎塘岩溶区域不同粒径的铁锰结核的特征和组成有助于了解一些重金属元素在土壤中的迁移、溶解和沉淀以及影响条件, 这对植物的吸收、作物营养的有效性以及土壤的改良等都具有重要的意义。铁锰结核是在一定的成长环境下形成的, 因此, 研究铁锰结核还可以了解过去环境特征与变化^[1]。

1 材料与方法

1.1 材料 样品采集于黎塘岩溶区桥美老村的旱地, 在岭甲公路旁约30 m处。水田根据土壤剖面的颜色、结构、质地等, 对土壤类型、土壤特征进行仔细观察和描述记录。用小铲子把含有大量铁锰结核的土壤样品放入塑料袋内, 深度为0~15 cm, 然后用大量的自来水冲洗, 最后, 过了各种目(在本文中, 粒径为5.0~7.0 mm和3.0~4.0 mm的铁锰结核均用游标卡尺来测量), 将样品晾干, 带回实验室, 备用。

1.2 方法 样品由中国地质科学院岩溶地质研究所实验室测试。SiO₂含量采用动物胶凝聚重量法测定, Al₂O₃、CaO、MgO采用EDTA容量法; Fe₂O₃采用磺基水杨酸比色法测定; Na₂O、K₂O、P₂O₅、TiO₂、MnO、Pb、Hg、Co、Cr、Ni、Zn、Cu、Ba、Li采用等离子体发射法(ICP)测定。

2 结果与分析

2.1 铁锰结核的形态特征 该研究区的铁锰结核, 表面大多为棕黄色或者褐色, 其颜色随颗粒的大小不同而不同。一般而言, 随着粒径的增大, 颜色也逐渐加深。其外形多种多样, 或呈球状、椭圆状, 或似球状以及不规则形状。其形状也与粒径大小有关, 粒径为5.0~7.0 mm的铁锰结核主要为球状, 也有椭圆状; 粒径为0.9 mm的铁锰结核形状不规则, 为扁平、半椭圆形等; 随着粒径的增大, 形状更偏向于球状。对于形状规则的结核, 反映了当时环境条件较稳定, 氧化还原

过程有规律地交替, 使铁锰物质能以某一颗粒为核心, 均匀地在外围累积。对于形状不规则的结核, 反映了当时环境条件极不稳定, 氧化还原交替过程或快或慢, 铁锰物质沿某一方方向畸形地积累^[2]。

2.2 铁锰结核及相应铁锰结核土壤背景中元素的含量分析

从表1和2可以看出, 在铁锰结核元素组成中, 对于同一个粒径的铁锰结核, Si、Fe、Al占主要的优势, Mn的含量较少。铁锰结核的平均氧化物含量中, 铁的氧化物含量最多(表1), 大约是同一粒径下SiO₂和Al₂O₃的2~3倍(表2), 是相应铁锰结核土壤的1倍多(表2)。该区域的氧化物平均含量为Fe₂O₃ > Al₂O₃ > SiO₂ > TiO₂ > K₂O > P₂O₅ > MgO > MnO > CaO > Na₂O, 可见, Fe₂O₃成为铁锰结核含量最多的氧化物; 而对于Mn而言, 整体含量较少。从表2可以看出, 粒径为5~7 mm的铁锰结核中, Mn的含量为1.40; 粒径为3~4 mm的铁锰结核中, Mn的含量为1.06; 粒径为2.5 mm的铁锰结核中, Mn的含量为1.07; 粒径为2.0 mm的铁锰结核中, Mn的含量为0.93; 粒径为0.9 mm的铁锰结核中, Mn的含量为0.60。说明随着粒径的减小, Mn的含量是逐渐减少的, 这可能与结核时间有关, 结核越大, 所需要的时间越多, 相应的锰的含量就越多。从表1可以看到, 不同粒径的Fe₂O₃含量均在50%以上, 而MnO的含量均在0.21%以下, 由此可以得出, 该研究区域的铁锰结核主要是铁结核^[3]。

在同一个区域的铁锰结核, 随着结核粒径的增大, Al₂O₃、TiO₂、MgO、K₂O、MnO的含量是逐渐增加的, 说明这些氧化物的含量与结核的大小有关。因此, 颗粒较大的结核, 铁锰物质积聚度大, 所包裹的土壤基质相对较少; 颗粒小的结核, 多与土壤基质相包裹, 铁锰物质的聚集程度低^[2]。SiO₂、MgO、CaO、Na₂O分别是对应土壤含量的63.0%、72.0%、23.0%和8.6%, 说明在岩溶地区铁锰结核对Si、Mg、Ca、Na等元素没有起到富集作用, 而具有成核减弱作用^[4]。TiO₂和K₂O的平均含量分别是相应土壤的2.03和32.53倍, 这说明了该区域的

基金项目 广西科学基金资助项目(桂科基0639066); 中国地质调查项目(1212010634803)。

作者简介 黄琼瑶(1981-), 女, 广西博白人, 硕士研究生, 研究方向: 岩溶生态学。

收稿日期 2008-10-31

铁锰结核对 Ti、K 起到富集作用。特别地,对于 K₂O,由于土壤中钾主要存在于云母类矿物和长石类矿物中,有部分钾固定在 2:1 型层状硅酸盐矿物的六角孔穴或层间,土壤钾的含量高低与这些硅酸盐矿物含量的多少密切相关。因此,铁锰结核中的 K₂O 含量比相应的土壤高,从另外一个侧面反映了铁锰结核的层状硅酸盐矿物含量比相应土壤中的高。而对于 TiO₂,一般情况,氧化钛同氧化铁一样,均向黏粒富集,但由于成土过程对氧化钛形态和转化的影响尚不清楚,氧化钛在土层中分布还没找出规律的变化,因此,要把黏粒中氧化

钛含量作为发生层的特征,尚待进一步研究^[5]。其他元素如 Na、Ca、Mg 与土壤相近,说明结核是在体内就地生成的,这与微形薄片观察一致^[2]。

从表 1、2 可看到,不同粒径的铁锰结核的 P₂O₅ 含量不一样,随着粒径的增大,其相应的含量大体上下降,但是都比相应的结核土壤大,其平均值是相应土壤的 1.22 倍(表 2)。由此说明,磷元素在铁锰结核中具有一定的富集作用,但是不大,铁锰结核对磷元素的富集主要与铁锰氧化物对磷酸根离子的专性吸附有关^[5]。

表 1 不同大小的铁锰结核各氧化物含量

Table 1 Oxide content of Fe-Mn nodules with different sizes

%

结核粒径 mm Nodule particle size	SO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO
5.0 ~7.0	11.89	11.80	53.83	1.49	0.02	0.25	1.19	0.03	0.26	0.21
3.0 ~4.0	11.14	11.72	52.68	1.19	0.09	0.24	1.08	0.03	0.29	0.16
2.5	10.50	11.47	52.10	1.04	0.02	0.24	1.16	0.03	0.30	0.16
2.0	12.80	10.90	53.26	0.96	0.01	0.22	0.93	0.03	0.34	0.14
0.9	25.32	9.43	56.22	0.87	0.13	0.18	0.52	0.03	0.33	0.09
平均值 Mean value	14.33	18.44	53.62	1.85	0.05	0.23	0.98	0.03	0.30	0.15
相应的土壤值 Related soil value	22.66	15.59	44.36	0.91	0.23	0.31	0.03	0.35	0.25	0.15

表 2 不同粒径的铁锰结核与相应土壤的氧化物含量对比值

Table 2 Ratios of the Fe-Mn nodules with different sizes and the oxide content of the corresponding soil

结核粒径 mm Nodule particle size	SO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO
5.0 ~7.0	0.52	0.76	1.21	1.64	0.09	0.81	39.67	0.09	1.04	1.40
3.0 ~4.0	0.49	0.75	1.19	1.30	0.39	0.78	36.00	0.09	1.16	1.06
2.5	0.46	0.74	1.17	1.14	0.09	0.77	38.67	0.09	1.20	1.07
2.0	0.56	0.70	1.20	1.05	0.04	0.71	31.00	0.09	1.36	0.93
0.9	1.17	0.60	1.27	0.96	0.57	0.58	17.33	0.09	1.32	0.60
平均值 Mean value	0.63	1.18	1.21	2.03	0.23	0.72	32.53	0.086	1.22	1.01

2.3 铁锰结核重金属含量及其富集效应

2.3.1 铁锰结核重金属含量。从表 3 可以看到,在研究区域的铁锰结核的 Pb、Co、Cr、Ni、Zn、Cu、Ba、Li 重金属平均含量中, Cr(VI) > Zn > Ba > Pb > Ni > Co > Cu > Li; 其中, Cr(VI) 含量最高,最大量达 1 183.73 ng/kg, Zn 含量次之,最少是 Li。

Cr(VI)、Zn、Pb、Co 含量均超过了克拉克值,其含量分别是克拉克值的 8.62、2.66、7.53、1.02 倍,其余 Ni、Cu、Ba、Li 含量均低于克拉克值。对于不同粒径的铁锰结核,其重金属含量变化不是很有规律,这可能与铁锰结核本身特性有关。

2.3.2 铁锰结核对重金属元素的富集效应。对于土壤对重

表 3 铁锰结核的重金属元素含量

Table 3 The contents of heavy metal elements with Fe-Mn nodule

ng/kg

结核粒径 mm Nodule particle size	Li	Pb	Co	Cr(VI)	Ni	Zn	Cu	Ba
5.0 ~7.0	7.69	137.27	25.19	533.40	33.28	158.67	<0.05	472.10
3.0 ~4.0	7.77	99.60	29.38	660.90	37.74	185.63	1.925	113.57
2.5	5.28	77.46	26.38	944.07	39.61	234.00	47.90	74.93
2.0	5.03	73.66	24.69	1183.73	38.38	200.27	18.74	47.50
0.9	6.77	82.49	21.77	989.99	31.77	150.90	<0.05	54.39
平均值(S) Mean value	6.508	94.096	25.482	862.418	36.156	185.894	13.713	152.498
相应的土壤值 Corresponding soil value	32.42	53.55	15.47	243.30	20.34	116.14	12.01	75.08
地壳元素克拉克值 R Clarke value of crustal element	20	12.5	25	100	75	70	55	425
S/R	0.33	7.53	1.02	8.62	0.48	2.66	0.25	0.36

金属元素的富集效应,多数学者将铁锰结核中重金属元素的

平均含量除以土壤中相应元素的平均含量,得到元素的富集

系数; 该文的铁锰结核对重金属元素的富集效应也采用该方法求得。从表4 中可以看到, 研究区的重金属富集系数整体上随着粒径的不同而不同, 随着粒径的增大, Pb、Co、Ba 的富集系数是大体上呈上升的趋势, 而随着粒径的增大, Cr、Ni 的富集系数是大体上呈下降的趋势。从平均值的富集系数看, Cr 的富集系数最大, 为3.55; 其次是 Ba, 为2.03; Li 的富集系数最小, 为0.20。张民等认为, 富集系数大于1, 说明元素在

结核中富集; 富集系数小于1, 元素在结核中贫化^[6]。谭文峰将元素在结核中的富集进一步细化为高度富集($P > 10$)、中度富集($5 < P < 10$)、轻度富集($2 < P < 5$)和轻微富集($1 < P < 2$)^[7]。根据这些研究可知, 该区域的铁锰结核对 Pb、Co、Cr、Ni、Zn、Cu、Ba 等元素均有富集, 其中, 对 Cr(VI)、Ba 为轻度富集, 对 Pb、Co、Ni、Zn、Cu 为轻微富集, 而对 Li 则为元素在结核中贫化。

表4 铁锰结核对重金属元素的富集系数

Table 4 The enrichment coefficient of Fe Mn nodule to the heavy metal elements

结核粒径 mm Nodule particle size	Li	Pb	Co	Cr(VI)	Ni	Zn	Cu	Ba
5.0 ~7.0	0.24	2.56	1.63	2.19	1.63	1.37	-	6.29
3.0 ~4.0	0.24	1.86	1.90	2.72	1.86	1.60	0.16	1.51
2.5	0.16	1.45	1.71	3.89	1.95	2.01	3.99	1.00
2.0	0.16	1.38	1.60	4.87	1.89	1.72	1.56	0.63
0.9	0.21	1.54	1.41	4.07	1.56	1.30	-	0.72
平均值 Mean value	0.20	1.76	1.65	3.55	1.78	1.60	1.14	2.03

3 讨论

(1) 该研究区的铁锰结核的颜色、形状主要取决于颗粒的大小, 对于该文中研究区的铁锰结核, 比较大的颗粒多呈黑棕色, 小颗粒结核主要为黄棕色、锈色, 介于2.0 ~7.0 mm 的结核多为球状, 在其他范围内结核的形状不规则。

(2) 该研究区铁锰结核的氧化物含量中, 以氧化铁的含量比较高, 锰氧化物含量比较低, 说明黎塘地区的铁锰结核主要是铁质结核。

(3) 该研究区域的铁锰结核中发生了 S、Fe、Al 元素的富集, 不同粒径的同一的氧化物含量相差不大, 同一粒径下的氧化物含量中, 氧化铁的含量比较高。

(4) 从该文研究区域的铁锰结核的重金属含量看, 铁锰

结核对重金属 Pb、Co、Cr、Ni、Zn、Cu、Ba 等元素均有富集, 尤其对 Cr(VI) 富集相对较强烈。

参考文献

- [1] 黄成敏, 王成善, 赫毓蓉, 等. 元谋盆地变性土铁质结核的特征与形成过程[J]. 西南农业学报, 2003, 16(S1): 90-93.
- [2] 傅桦, 丁瑞兴. 北亚热带江淮地区白浆土铁锰结核的研究[J]. 热带亚热带土壤科学, 1995, 4(2): 103-106.
- [3] 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, 27(5): 262.
- [4] 苏春田, 唐健生, 单海平, 等. 黎塘岩溶区土壤铁锰结核的地球化学特征研究[J]. 中国岩溶, 2008, 27(1): 43-49.
- [5] 熊毅. 土壤胶体(第一册)[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 145-223.
- [6] 张民, 龚子同. 钙质变性土形成中的某些地球化学特征[J]. 土壤, 1989, 21(5): 226-242.
- [7] 谭文峰. 我国几种土壤中结核的物质组成与表面化学性质[D]. 武汉: 华中农业大学, 2000: 18.

(上接第1336页)

活的, 如各种养殖技术等。其中职业技术培训可以采取多种形式, 主要有两种: 一种是农村自办职业技术培训班或学校, 请专家学者来讲学或进行专业指导; 另一种方式是与大专院校鉴定人才培养和约, 学校负责培养, 学成后回乡建设家园。加强农村劳动力在职培训, 提高其城市就业能力, 从而推动农村劳动力的快速转移。

4.3 加大健康投资 要建立适合我国农村的医疗保健体系, 首先政府要增加对农村公共卫生服务的投入, 切实解决政府预算支出在城乡之间分配不合理的问题; 其次, 要加强政府对农村药品和医疗机构的监管; 第三, 增加对农村防疫防病、健康教育的投资及卫生知识的普及, 倡导良好的卫生习惯, 提高农民的健康水平。

4.4 加大农村劳动力转移投资 加大农村劳动力转移投资, 破除各种阻碍农村剩余劳动力转移的制度障碍。农村外

出劳动力在城市中相对来说是一个弱势群体, 确实需要有相应的法律来给予保护, 努力清除城乡居民权利不平等现象, 从政策、法律、制度上赋予农民以平等的公民权。如取消对农民工就业的歧视政策, 取消对农民工就业行业的限制政策, 扩大农民工的就业领域, 并实行同工同酬, 提高农民工的待遇。并加强农村社会保障制度的建立, 把农民工的教育、就业、医疗、失业、保险纳入城市体系, 减少他们在外劳动的风险和社会成本。给予农村劳动力以平等参与市场竞争, 增加市场交易经验的机会。

参考文献

- [1] 张保法. 经济模型导论[M]. 北京: 经济科学出版社, 2007.
- [2] 西奥多·W·舒尔茨. 论人力资本投资[M]. 北京: 北京经济学院出版社, 1990.
- [3] 倪冰莉. 农村人力资本投资对经济增长的促进作用[J]. 市场论坛, 2006(2): 167-168, 170.
- [4] 谭俊华, 李寒, 刘海雁. 我国农村人力资本投资的主要途径[J]. 农业经济, 2004(9): 38-39.