

不同形态氧化铁对棕壤剖面磁化率的影响

张 大 庚, 栗 杰

(沈阳农业大学 土地与环境学院, 辽宁 沈阳 110866)

摘 要:以典型棕壤为研究对象,在分析棕壤剖面土壤磁化率及不同形态氧化铁分布特征的基础上,进一步探讨了不同形态氧化铁对棕壤剖面磁化率的影响。结果表明:棕壤剖面土壤磁化率变化趋势大致为表土磁化率最高,淋溶淀积引起土壤磁化率局部增大,在母质层土壤磁化率相对较低。棕壤剖面的频率磁化率的平均值为 9.08%,说明土壤中含有大量的风化成土作用产生的超细顺磁颗粒。棕壤剖面磁化率与游离态铁、铁的游离度和络合态铁含量之间呈极显著的正相关,与无定形铁之间的相关性不显著;60~200 cm 土层土壤磁化率与土壤全铁含量之间呈显著正相关。其中游离氧化铁含量是影响棕壤剖面磁化率分布的重要因素。

关键词:氧化铁;棕壤剖面;磁化率

中图分类号:S 153 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2014)04-0144-05

土壤磁性是土壤本身的固有性质,一定程度上反映了土壤物质组成的特性。磁化率(Magnetic susceptibility)是最常用的土壤磁性参数,数值上等于磁化强度和磁场强度的比值,反映了物质的磁化程度^[1]。因测定方法较为容易,目前土壤磁化率在土壤调查和环境监测等工作中应用研究较广泛,例如用于土壤形成过程的解释、重金属污染监控、古地磁学研究、土壤退化研究等^[2-5]。但磁化率并非一个简单的磁学参数,是多种因素共同作用的综合信息^[6]。土壤物质组成、土壤湿度、土壤温度、土壤有机质含量和组成、土壤质地、土壤母质、土壤形成过程等因素均影响土壤磁化率的大小^[1,7-9]。氧化铁作为土壤磁性的载体,记录了土壤形成过程的环境特征,土壤的磁性参数也可说明氧化铁矿物的类型、成因、数量。赤铁矿和针铁矿为反铁磁性矿物,纤铁矿和水铁矿为顺磁性矿物。土壤中的氧化铁包括赤铁矿、针铁矿、纤铁矿、水铁矿、磁赤铁矿和磁铁矿为铁磁性矿物,前四者又常称为弱磁性矿物,后二者称为强磁性矿物。土壤中的铁磁性矿物通常只占痕量的成分,却是土壤磁性的控制因子^[10-12]。研究土壤中不同形态氧化铁与磁化率之间的相关性可以反映土壤形成过程的环境变化、物质的迁移及气候的变迁等问题。

因此,该试验以辽宁省典型棕壤剖面为研究对象,

通过对棕壤磁化率与各种形态氧化铁之间的相关性进行比较分析,探讨了棕壤中影响土壤磁化率强弱的主要氧化铁形态,以期能对进一步认识和研究土壤磁性机理带来新的启示。由于低频磁化率和高频磁化率 2 个参数的变化趋势是一致的,因此,仅讨论棕壤剖面游离态铁、无定形态铁、络合态铁和全铁含量对低频磁化率的影响。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤采自沈阳农业大学后山,是在暖温带湿润半湿润大陆季风气候下,发育于黄土性母质的棕壤,土层深厚,具有明显的淋溶作用、粘化作用和较强烈的生物积累作用。土壤剖面深度为 2 m,采用 10 cm 等间距采集法,每层采集土壤 5 个,自剖面底部向上连续采集,共得到样品 100 个。样品在室内风干后,过筛备用。

1.2 试验方法

1.2.1 磁性参数的测定 磁化率测量:分别称取 17.70 g 土样,置于 13 mL 圆柱状聚乙烯样品盒中,压实、固定后进行磁性测量。利用英国 Bartington-MS₂ 型双频磁化率仪测定土样在 0.47 kHz 下的低频磁化率(χ_{lf})(10^{-8} m³/kg)和在 4.7 kHz 下的高频磁化率(χ_{hf})(10^{-8} m³/kg);频率磁化率(χ_{fd})通过以下公式计算求得: $\chi_{fd}(\%) = (\chi_{lf} - \chi_{hf}) / \chi_{lf} \times 100\%$ 。通常所指的磁化率多用 χ_{lf} 表示。

1.2.2 不同形态氧化铁的测定 游离态铁的测定采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠溶液浸提-邻啡罗琳比色法;无定形态氧化铁的测定采用酸性草酸铵浸提-邻啡罗琳比色法;络合态氧化铁的测定采用焦磷酸钠浸提-

第一作者简介:张大庚(1975-),女,博士,副教授,现主要从事土壤肥力和农业环境与生态等教学与科研工作。E-mail:zdg111@126.com.

基金项目:国家级大学生创新创业训练计划资助项目(201210157039)。

收稿日期:2013-11-01

邻啡罗啉比色法;全铁的测定采用 NaOH 熔融-邻啡罗啉比色法。

其它指标的测定采用实验室常规方法。

1.3 数据分析

试验数据均采用 Excel 和 SPSS 统计软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 棕壤剖面的土壤磁化率分布

从图 1、2 可以看出,棕壤剖面土壤低频磁化率平均值在 $31.4 \times 10^{-8} \sim 140.8 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 之间,高频磁化率在 $28.0 \times 10^{-8} \sim 135.2 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 各层土壤低频磁化率的值比高频磁化率略高。但这 2 个参量的变化趋势是一致的。磁化率最高值均出现在土壤表层(0~10 cm),在 0~30 cm 土层随土壤剖面深度的增加,土壤磁化率呈明显降低趋势,低频磁化率由 $140.8 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 下降至 $95.2 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$,降幅为 32.4%;高频磁化率由 $135.2 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 下降至 $85.0 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$,降幅为 37.1%。

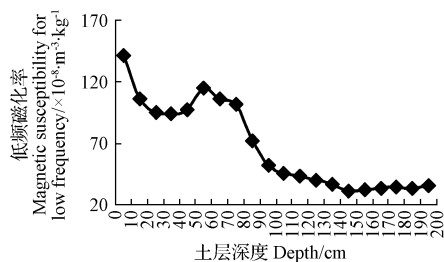


图 1 棕壤剖面土壤低频磁化率的分布

Fig. 1 Distribution of brown soil profile magnetic susceptibility for low frequency

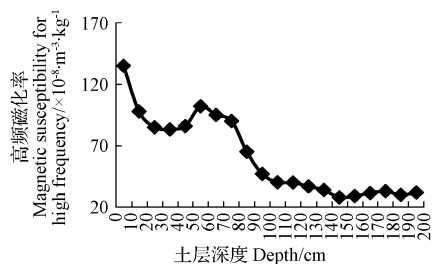


图 2 棕壤剖面土壤高频磁化率的分布

Fig. 2 Distribution of brown soil profile magnetic susceptibility for high frequency

在 25~45 cm 深度土壤磁化率变化幅度较小,低频磁化率在 $94.2 \times 10^{-8} \sim 97.4 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 之间变化,高频磁化率在 $83.2 \times 10^{-8} \sim 86.0 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 之间变化。在土壤剖面 50~80 cm 深度范围内,磁化率明显增加,低频磁化率均超过 $100 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$,高频磁化率分别为 102×10^{-8} 、 95×10^{-8} 、 $90 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 。可能是由于接

近或处于沉淀层,包括铁锰结核等物质的淀积而使磁化率增加明显。在土壤剖面 80 cm 以下,随着土壤剖面深度的增加,土壤磁化率呈明显降低趋势,在 130 cm 以下 2 种磁化率基本稳定在 $40 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 以下。说明在此深度范围已基本达到土壤的母质层,受其它环境条件的影响极小,因此土壤磁化率的变化幅度也较小。

由图 3 可知,频率磁化率($\chi_{fd}\%$)反映土壤中超细顺磁(SP)颗粒的相对含量。SP 颗粒通常形成于风化成土过程。通常, $\chi_{fd}\% < 4.0\%$ 可断定土壤或沉积物不含超细顺磁颗粒。棕壤剖面的频率磁化率的平均值为 9.08%,说明土壤中含有大量的风化成土作用产生的超细顺磁颗粒。只有在棕壤表层 0~10 cm 土层,土壤的频率磁化率为 3.97%,略低于 4.0%,说明表层土壤磁性增强受其它环境条件的影响相对较大。

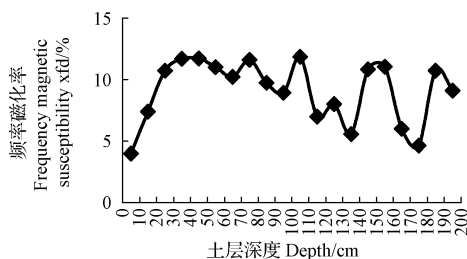


图 3 棕壤剖面土壤频率磁化率的分布

Fig. 3 Distribution of brown soil profile frequency magnetic susceptibility

由图 4、5 可知,由于棕壤有较强烈的生物积累作用,在土壤表层有机质含量相对较高。在土壤表层有机质含量为 65.39 g/kg,在 20~30 cm 土层土壤有机质含量仅为 10.72 g/kg。随土壤剖面深度的增加,土壤有机质呈明显降低趋势,而大量研究表明有机质是影响土壤磁化率的重要因素^[13-14]。经相关性分析可知,土壤有机质含量和土壤低频磁化率之间达到了极显著的正相关关系($y=0.2215x-5.9078, r=0.579^{**}$)。因此,在 0~40 cm 土层棕壤剖面土壤磁化率受有机质含量的影响较大,随土壤有机质含量的降低呈逐渐降低的趋势。

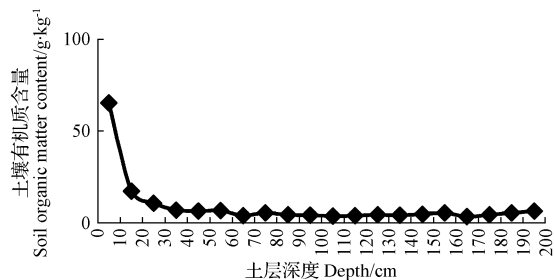


图 4 棕壤剖面土壤有机质的分布

Fig. 4 Distribution of brown soil profile organic matter

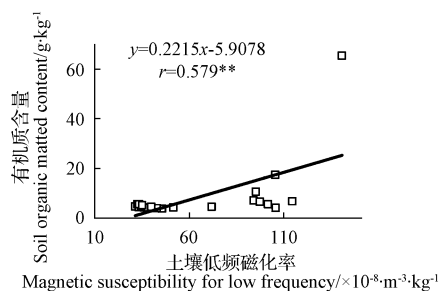


图5 土壤低频磁化率与土壤有机质之间的相关性

注: ** 代表呈极显著关系,下同。

Fig. 5 Relationship between magnetic susceptibility for low frequency and organic matter of brown soil

Note: ** means very significant relationship. The same below.

2.2 不同形态氧化铁对棕壤剖面磁化率的影响

2.2.1 游离态铁对棕壤磁化率的影响 土壤游离态铁主要反映成土过程中形成的次生氧化铁的含量。土壤中游离态铁占全铁的百分含量(Fed/Fet)称为“铁的游离度”,作为铁化合物的特征指标之一。土壤游离态铁和铁的游离度可指示土壤的风化强度^[15]。由图6可知,土壤游离态铁的含量在0~50 cm土层,随土层深度的增加呈增加的趋势,由7.69 g/kg增加到9.38 g/kg。在土壤剖面50~100 cm,游离态铁含量呈降低的趋势,由9.38 g/kg减小到6.41 g/kg。在100 cm以下,其含量变化幅度减小,在7.22~6.03 g/kg之间变化。由图7可知,在棕壤剖面上0~50 cm土层铁的游离度相对较高,均在30%以上。在40~100 cm土层之间,铁的游离度呈明显降低的趋势,由34.92%下降到19.72%。在100 cm以下土壤铁的游离度在19.13%~24.52%之间变化。棕壤剖面铁游离度的变化趋势与游离态铁相近,说明在土壤上层风化强度较大。由图8、9可知,为进一步探讨土壤磁化率的变化与游离态铁的关系,分别进行了土壤低频磁化率与游离态铁和铁的游离度之间的相关性分析。结果表明棕壤剖面磁化率与游离态铁(Fed)和铁游离度(Fed/Fet)的相关性均达到了极显著正相关关系,相关方程分别为 $y = 0.0191x + 6.2299$, $r = 0.7354^{**}$; $y = 0.1087x + 18.317$, $r = 0.7936^{**}$ 。这说明土壤中游离态铁是土壤磁化率的主要影响因素。

2.2.2 无定形态铁对棕壤磁化率的影响 由图10可知,无定形态铁含量在棕壤0~200 cm剖面的含量较少,变化幅度较小,分布在0.95~1.77 g/kg之间,变化幅度只有0.82 g/kg。从整个土壤剖面分布来看,除了在土壤0~10 cm表层无定形铁含量最高为1.77 g/kg外,以下各土层的变化幅度均较小。可能是由于土壤有机质含量与无定形态铁之间有良好的相关性。经相关分析土壤有机质和无定形铁含量之间呈极显著的正相关关系, $y = 0.0107x + 1.0557$, $r = 0.7194^{**}$ 。但无定形态即非晶质的游离氧化铁是弱磁性矿物,本身对棕壤磁性的

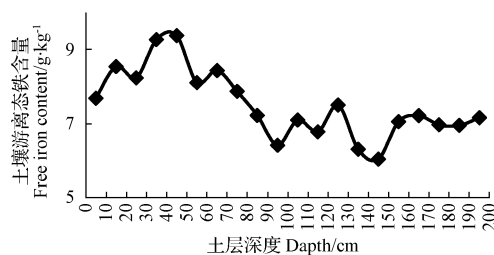


图6 棕壤剖面土壤游离态铁的分布

Fig. 6 Distribution of brown soil profile free iron

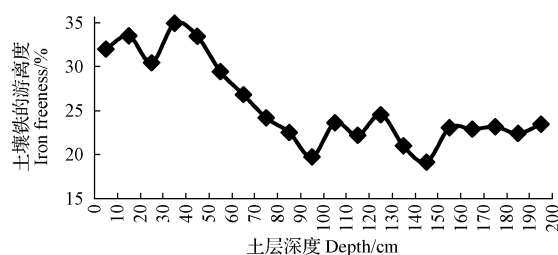


图7 棕壤剖面土壤铁游离度的分布

Fig. 7 Distribution of brown soil profile iron freeness

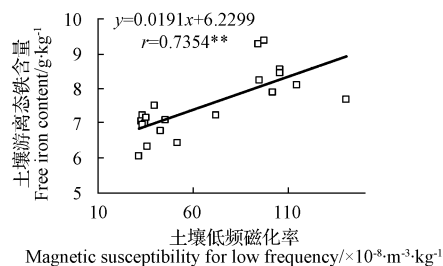


图8 土壤磁化率和游离态铁之间的相关性

Fig. 8 Relationship between magnetic susceptibility and free iron of brown soil

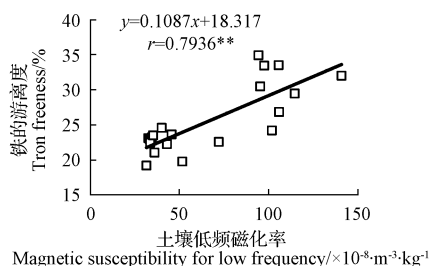


图9 土壤磁化率和铁的游离度之间的相关性

Fig. 9 Relationship between magnetic susceptibility and iron freeness of brown soil

贡献较小。由图11可知,棕壤剖面磁化率值与无定形铁含量之间的相关性未达到显著水平, $y = 0.0019x + 1.0222$, $r = 0.3387$ 。因此虽然土壤有机质与土壤磁化率之间存在一定的相关性,但其只是影响因素之一,同时受其它因素的影响,导致土壤无定形态铁对棕壤剖面磁

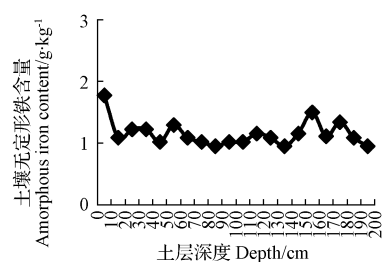


图 10 棕壤剖面土壤无定形铁分布

Fig. 10 Distribution of brown soil profile amorphous iron

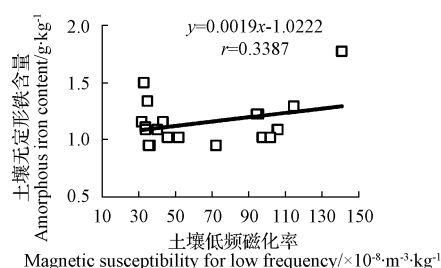


图 11 土壤磁化率和无定形铁含量之间的相关性

Fig. 11 Relationship between magnetic susceptibility and amorphous iron of brown soil

化率的影响相对较小。

2.2.3 络合态铁对棕壤磁化率的影响 由图 12 可知,络合态铁是指与有机质络合的游离态铁,是无定形铁中的一部分,广泛存在于各种土壤中。棕壤剖面络合态铁含量范围在 0.079~0.12 g/kg 之间,变化幅度只有 0.041 g/kg。络合铁含量常与土壤有机质的含量呈正相关。棕壤剖面土壤络合态铁和有机质之间呈极显著的正相关关系, $y = 0.0006x + 0.0866$, $r = 0.7271^{**}$ 。由图 13 可知,棕壤剖面土壤磁化率值与络合态铁含量达到极显著的正相关, $y = 0.0002x + 0.0783$, $r = 0.6445^{**}$ 。土壤磁化率值与络合铁含量的相关性说明络合铁也对土壤磁性有一定的贡献。这也可能与络合态铁含量与土壤有机质含量的密切关系有关:土壤中金属-有机质络合物的形成是引起金属离子,特别是铁离子在土壤中移动的重要原因之一。

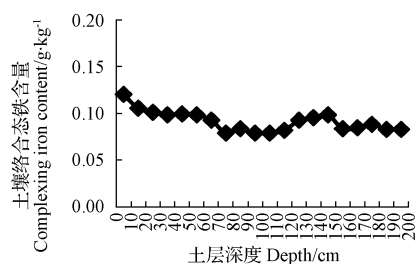


图 12 棕壤剖面土壤络合态铁的分布

Fig. 12 Distribution of brown soil profile complexing iron

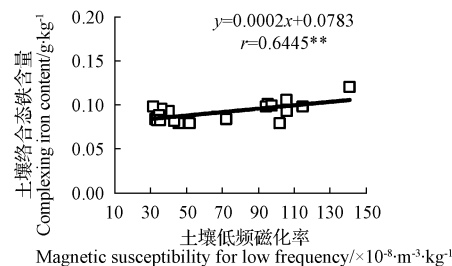


图 13 土壤磁化率和络合态铁含量之间的相关性

Fig. 13 Relationship between magnetic susceptibility and complexing iron of brown soil

2.2.4 全铁对棕壤磁化率的影响 在整个棕壤剖面上,由图 14 可知,全铁含量的范围是 24.02~32.56 g/kg,其含量的变化幅度不大。棕壤剖面土壤全铁含量相对较低,在剖面上分布很不均匀,总体来说棕壤剖面下部存在一些铁锰结核,导致棕壤剖面下层全铁含量略有增加。棕壤 0~200 cm 整个剖面上全铁含量与磁化率未达到显著的正相关关系,说明除了土壤中铁的含量影响土壤磁化率,包括土壤中的有机质、粘粒含量及不同离子组成等也影响了土壤磁化率。因此为了进一步分析土壤中全铁含量与磁化率之间的关系,除去表层有机质含量较高的 0~60 cm 土层的数据,主要是减少其中因有机质对土壤磁化率的影响,利用 60 cm 以下有机质含量较低的 14 个点进行二者之间的相关性分析,结果二者之

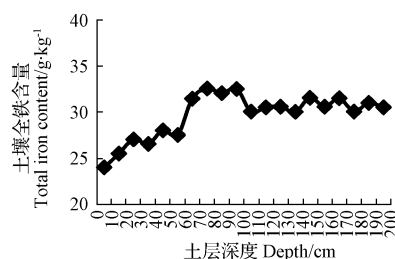


图 14 棕壤剖面土壤全铁含量的分布

Fig. 14 Distribution of brown soil profile total iron

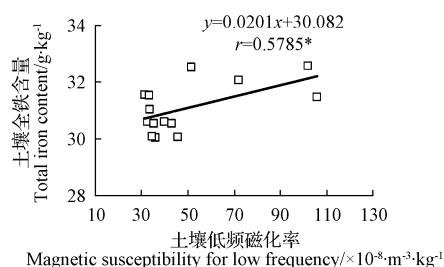


图 15 土壤磁化率和全铁含量之间的相关性

注: * 代表呈显著关系

Fig. 15 Relationship between magnetic susceptibility and total iron of brown soil

Note: * means significant relationship.

间达到了显著的正相关关系, $y=0.0201x+30.082$, $r=0.5785^*$, 其相关系数值小于磁化率与游离态铁及络合态铁的相关系数(图 15)。这说明土壤磁化率是土壤中各种不同形态铁综合影响的结果, 其中在风化成土过程中随着原生矿物的蚀变而释出的游离氧化铁对土壤磁性的贡献很大。

3 结论

该试验结果表明, 棕壤剖面土壤磁化率变化趋势大致为表土磁化率最高, 淋溶淀积引起的磁化率局部增大, 在母质层土壤磁化率相对较低。棕壤剖面的频率磁化率的平均值为 9.08%, 说明土壤中含有大量的风化成土作用产生的超细顺磁颗粒。棕壤剖面磁化率与土壤有机质之间呈极显著的正相关关系, 说明有机质是影响土壤磁化率的重要因素。棕壤剖面磁化率与游离态铁、铁的游离度和络合态铁含量呈极显著的正相关; 60~200 cm 土层土壤磁化率与土壤全铁含量之间相关性达到显著的水平。说明棕壤磁化率是不同形态氧化铁综合影响的结果。其中游离氧化铁含量是影响棕壤磁化率的重要因素。该试验所讨论的影响棕壤剖面磁化率的游离态铁、无定形态铁和络合态铁只是土壤全铁含量中的一部分, 其它形态铁对土壤磁化率的影响还有待进一步的深入研究。

参考文献

[1] 依艳丽, 刘孝义. 土壤、生物磁学研究及应用[M]. 北京: 农业出版社, 2001.

- [2] 卢瑛, 龚子同, 张甘霖. 城市土壤磁化率特征及其环境意义[J]. 华南农业大学学报, 2001, 22(4): 26-28.
- [3] 鸟居雅之, 福田浩司, 苏黎, 等. 黄土-古土壤磁化率述评[J]. 海洋地质与第四纪地质, 1999, 19(3): 83-94.
- [4] 董元杰, 史衍玺. 鲁中山区小流域坡面土壤侵蚀强度与磁化率的空间分异特征研究[J]. 水土保持学报, 2006, 20(6): 6-10, 21.
- [5] Ventura J R E, Nearing M A, Norton L D. Developing a magnetic tracer to study soil erosion[J]. Catena, 2001(43): 277-279.
- [6] 刘青松, 邓成龙. 磁化率及其环境意义[J]. 地球物理学报, 2009, 52(4): 1041-1048.
- [7] 卢升高. 土壤频率磁化率与矿物粒度的关系及其环境意义[J]. 应用基础与工程科学学报, 2000, 8(1): 9-15.
- [8] 马玉增, 董元杰, 史衍玺, 等. 坡面侵蚀土壤化学性质对磁化率影响机理的研究[J]. 水土保持学报, 2008, 22(2): 51-53, 97.
- [9] 刘孝义, 依艳丽. 磁场对土壤理化性质的影响及土壤磁化率与土壤有机质相关性[J]. 沈阳农业大学学报, 1985, 10(1): 33-40.
- [10] 卢升高, 俞劲炎. 土壤氧化铁的磁性参数及其应用[J]. 土壤通报, 1999, 30(4): 160-162.
- [11] Maher B A. Characterization of soils minerals magnetic measurements[J]. Phys Earth Planet Inter, 1986, 42: 76-92.
- [12] Fine P. New evidence for the origin of ferrimagnetism minerals in Loess from China[J]. Soil Sci Soc Am J, 1993, 57: 1537-1542.
- [13] Sun J M, Liu T S. Multiple origins and interpretations of the magnetic susceptibility signal in Chinese wind-blown sediments[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2000, 180: 287-296.
- [14] 胡雪峰. “黄土-古土壤”序列中氧化铁和有机质对磁化率的影响[J]. 土壤学报, 2004, 41(1): 7-11.
- [15] Zhou L P, Oldfield F, Wintle A G, et al. Partly pedogenic origin of magnetic variations in Chinese loess[J]. Nature, 1990, 364: 737-739.

Influence of Different Iron Oxides on Magnetic Susceptibility of Brown Earth Profile

ZHANG Da-geng, LI Jie

(School of Land and Environment, Shenyang Agriculture University, Shenyang, Liaoning 110866)

Abstract: Taking brown soil as research object, through measurement and analysis of magnetic susceptibility of brown soil profile and morphologically different iron oxides, the influence of iron oxides with chemically different morphologies on magnetic susceptibility of brown soil were studied. The results showed that magnetic susceptibility changing trended of brown soil profile generally was that surface soil magnetic susceptibility was the highest, magnetic susceptibility of deposition layer was locally greatened, in the parent material layer soil susceptibility was relatively low. The average frequency magnetic susceptibility of brown soil was 9.08%, so brown soil contains a lot of ultrafine paramagnetic particle produced by weathering pedogenesis. Free iron oxides and amorphous iron oxides were highly significantly correlated with magnetic susceptibility; total iron was significantly correlated with magnetic susceptibility on 60~200 cm layer. In terms of magnetic susceptibility of brown soil, the content of free iron oxides had more influences than that of amorphous iron oxides and organic combination iron oxides.

Key words: iron oxides; brown soil profile; magnetic susceptibility