

# 我国酸性硫酸盐土壤中铁锰形态 转化及迁移\*

刘兆辉

王遵亲

(山东省农科院土肥所, 250000) (中国科学院南京土壤研究所)

## 摘 要

酸性硫酸盐土壤酸性很强,有机质含量高,造成了这种土壤所特有的铁锰淋洗、转化和迁移规律。研究表明:在酸性硫酸盐土壤中全铁含量较低,一般在 35—50 g/kg (以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  计),全锰含量也低,一般在 0.25—0.55 g/kg (以  $\text{MnO}$  计),一般滩涂中,全铁大于 60 g/kg,全锰大于 1 g/kg。酸性硫酸盐土壤中,铁的游离度较小,一般在 30—70%,铁的活化度较大,一般在 8—20%,而滩涂中铁的游离度一般在 60—78%,铁的活化度一般在 8—9%。酸性硫酸盐土中,易还原态锰含量较低,一般在 0.01—0.07 g/kg。锰的活动性较铁强,在土体中锰的淋溶和迁移系数较铁大。

**关键词** 铁的游离度,铁的活化度,锰的活度,易还原态氧化锰

酸性硫酸盐土壤是一种成土年龄较短,具有强酸性的土壤<sup>[1]</sup>。它分布于我国两广、福建等省、区滨海地带,约 6.7 万公顷<sup>[1,6]</sup>。由于具有强酸性和高有机质含量,使此类土壤铁锰淋溶和迁移的规律具有某些特点。因此,研究酸性硫酸盐土壤中铁和锰的行为,对了解其成土过程、发育阶段及其改良利用,具有很大意义。

## 一、供试样品和方法

我们共采用了 4 个土壤剖面,15 个土样,其中包括酸性硫酸盐土,潜在酸性硫酸盐土和滩涂沉积物。

土样的 pH 值,采用风干土和水 1:1 的饱和液电位法测定;有机质用重铬酸钾法<sup>[4]</sup>;土壤全铁和全锰用氢氟酸消化,原子吸收光谱法测定;游离铁用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠提取,原子吸收光谱法测定;活性铁、锰用草酸铵缓冲液提取,原子吸收光谱法测定;有效铁用 DTPA 浸提,原子吸收光谱法测定;易还原态锰,用氢醌-醋酸铵浸提,原子吸收光谱法测定;水溶性锰以 1:10 的水土比,振荡两小时提取,原子吸收光谱法测定;土壤全硫用硝酸镁消化,1:3 硝酸溶解,EDTA 容量法测定;黄铁矿采用氢氟酸-硫酸消化,比色法测定铁,计算出黄铁矿含量;交换性酸用氯化钾交换,中和滴定法测定;水解性酸用醋酸钠水解,中和滴定法测定。

\* 本文是刘兆辉硕士论文的一部分,在工作中,得到祝寿泉、俞仁培、龚子同、丁昌璞等老师的指导,在此表示衷心感谢。

## 二、结果与讨论

我国滨海酸性硫酸盐土壤的 pH 值很低,而交换性酸和水解性酸的含量很高, 土体中含有大量的有机质和硫。硫主要以无机态存在, 并且大多为黄铁矿硫。土壤质地一般为砂壤土, 其一般理化性质与土体中各种形态的氧化铁和氧化锰含量分别列入表 1 和表 2。

### (一) 土壤中的全铁和全锰

我国滨海酸性硫酸盐土壤中,全铁的含量一般在 35—50 g/kg (以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  计), 潜在酸性硫酸盐土不受或刚脱离海水的作用, 其全铁的含量同滩涂沉积物差别不大, 一般在 60 g/kg, 比酸性硫酸盐土高 25% 左右。全铁随剖面深度而变化(图 1)。酸性硫酸盐土中全锰含量一般在 0.25—0.55 g/kg (以  $\text{MnO}$  计), 比全铁含量小两个数量级。潜在酸性硫酸盐土和滩涂沉积物中全锰含量一般在 1.0 g/kg 以上, 全锰随剖面深度而变化(图 2)。由图 2 看出, 在酸性硫酸盐土的发育过程中, 锰有强烈的淋洗, 与图 1 相比, 铁虽也有淋洗, 但没有锰淋洗迁移强烈。

对 pH 值、有机质 (O. M.)、全硫 (T-S)、黄铁矿硫 (P-S)、水溶性硫 (W-S)、

表 1 几个土壤剖面的一般理化性质

Table 1 The general physical and chemical properties of some soil profiles

采样地点 Locality	土壤类型 Soil type	深度 (cm) Depth	pH	有机质 (g/kg) O.M.	全硫 (g/kg) Total S	黄铁矿硫 (g/kg) $\text{FeS}_2\text{-S}$	水溶性硫 (g/kg) Water soluble-s	交换性酸 (cmol/kg) Exchangeable acidity	水解性酸 (cmol/kg) Hydrolytic acidity
珠海 汗册 Z-1	滩涂沉积物	0—10	7.53	19.6	3.2	0.8	0.51	—	—
		10—20	7.80	19.6	3.3	0.9	0.50	—	—
		20—60	7.20	21.9	4.4	1.5	0.47	—	—
		60—85	6.71	51.6	9.7	3.7	0.33	—	—
珠海 湾仔 Z-2	潜在酸性硫酸盐土	0—20	6.51	77.8	6.6	1.9	0.11	0.35	5.78
		20—40	5.81	64.2	12.7	9.6	0.33	0.22	9.30
		40—70	5.82	53.9	10.7	4.0	0.20	0.21	4.30
珠海 南屏 Z-3	酸性硫酸盐土	0—18	5.46	35.2	7.4	4.0	0.05	0.29	4.97
		18—38	5.80	31.6	10.6	4.2	0.05	0.37	6.37
		38—70	3.55	46.8	15.8	8.7	0.08	6.70	15.71
		70—90	3.27	60.6	23.9	15.9	1.16	8.81	19.53
徐闻 和安 X-1	酸性硫酸盐土	0—35	4.07	21.9	2.0	1.0	0.34	5.59	13.90
		35—70	3.71	29.5	8.0	7.0	0.43	10.59	19.44
		70—100	3.21	58.1	15.7	11.0	0.74	6.65	30.59
		100—140	5.49	43.9	19.6	12.6	0.39	0.19	15.58

表 2 几个土壤剖面中各种形态的铁锰含量

Table 2 The contents of different forms of iron and manganese in some soil profiles

采样地点	深度 (cm)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										MnO				Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
		全铁 (Fe <sub>t</sub> ) (g/kg)	游离铁 (Fe <sub>d</sub> ) (g/kg)	无定型铁 (Fe <sub>o</sub> ) (g/kg)	晶质铁 (Fe <sub>c</sub> - Fe <sub>o</sub> ) (g/kg)	有效铁 (Available) (g/kg)	铁游离度 $\frac{Fe_d}{Fe_t} \times 100$ (%)	铁活化度 $\frac{Fe_d}{Fe_o} \times 100$ (%)	铁晶胶率 $\frac{Fe_d - Fe_o}{Fe_d} \times 100$ (%)	全锰 Mn <sub>t</sub> (g/kg)	易还原锰 Mn <sub>o</sub> (g/kg)	活性锰 Mn <sub>o</sub> (g/kg)	活化度 $\frac{Mn_o}{Mn_t} \times 100$ (%)	活性锰占全 锰百分数 $\frac{Mn_o}{Mm_t}$ (%)			
珠海泮册 Z-1	0—10	66.4	38.5	3.52	34.9	—	58.0	9.1	9.93	—	1.41	—	0.88	—	62.5	1.0	
	10—20	60.2	55.5	3.72	41.8	—	75.5	8.2	11.23	—	1.38	—	0.89	—	64.7	1.2	
	60—85	59.2	45.9	3.83	42.0	—	77.5	8.3	10.98	—	0.89	—	0.47	—	52.5	6.1	
珠海湾仔 Z-2	0—20	58.8	43.5	3.46	40.0	0.29	74.0	8.0	11.36	0.10	0.59	0.10	0.26	17.4	43.5	17.9	
	20—40	62.1	39.9	3.60	36.3	0.19	64.3	9.0	10.07	0.18	1.28	0.18	0.85	14.1	66.5	86.9	
	40—70	63.8	42.8	3.72	39.0	0.16	67.0	8.7	10.50	0.18	1.46	0.18	1.01	12.4	68.9	154.4	
珠海南屏 Z-3	0—18	46.2	35.0	2.66	33.0	0.20	75.9	8.0	11.76	0.05	0.46	0.05	0.10	11.1	22.4	1.0	
	18—38	52.5	35.9	2.34	33.6	0.14	68.4	6.5	14.30	0.03	0.54	0.03	0.08	4.8	15.5	4.1	
	38—70	50.5	27.2	2.83	24.3	0.34	53.8	10.4	8.60	0.05	0.48	0.05	0.08	10.8	18.0	4.4	
	70—90	46.6	14.7	2.60	12.2	0.33	31.6	17.7	4.66	0.09	0.59	0.09	0.13	15.2	22.0	70.0	
徐闻和安 X-1	0—35	39.9	25.3	2.57	22.7	0.23	63.4	10.2	8.83	0.01	0.27	0.01	0.02	4.8	5.5	6.7	
	35—70	35.9	21.9	2.69	19.2	0.30	61.0	12.3	7.14	0.01	0.30	0.01	0.03	4.3	9.1	17.0	
	70—100	34.6	14.6	2.75	11.9	0.37	42.1	18.8	4.31	0.04	0.26	0.04	0.05	15.0	17.3	37.0	
	100—140	42.2	12.2	2.46	9.7	0.34	28.8	20.2	3.94	0.04	0.35	0.04	0.06	11.1	16.9	37.3	

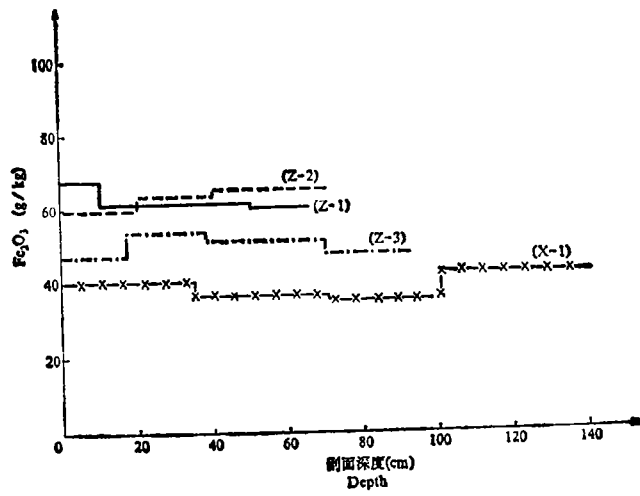


图 1 全铁随深度的变化

Fig. 1 Variation of total iron with the soil depth

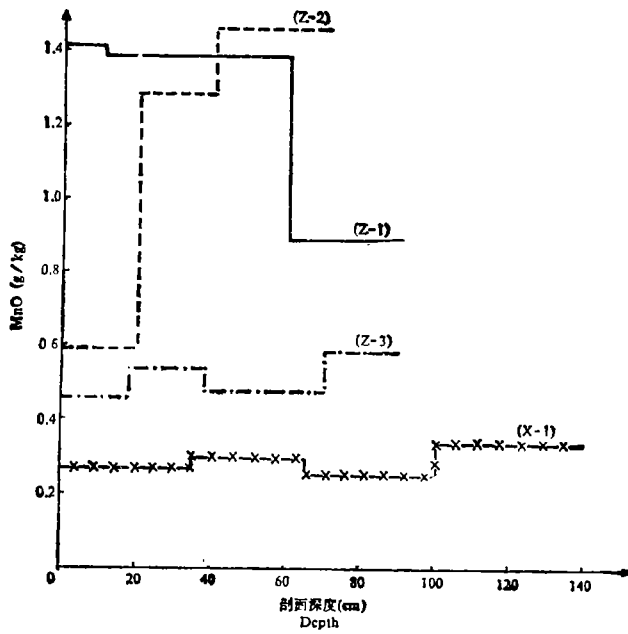


图 2 全锰含量随深度的变化

Fig. 2 Variation of total manganese with the soil depth

水解性酸 (H-A)、交换性酸 (E-A)、全铁 ( $Fe_t$ )、铁的游离度 ( $\frac{Fe_d}{Fe_t} \times 100$ )、铁的活化度 ( $\frac{Fe_d}{Fe_0} \times 100$ ) 和水溶性铁 ( $Fe^{2+}$ ) 进行了相关矩阵分析(表 3)。

对 pH 值、有机质、全硫、黄铁矿硫、水溶性硫、水解性酸、交换性酸、全锰 ( $Mn_t$ )、锰的活化度 ( $\frac{Mn_0}{Mn_t} \times 100$ )、活性锰占全锰的百分数 ( $\frac{Mn_0}{Mn_t} \times 100$ ) 和水溶性锰 ( $Mn^{2+}$ ) 11 个

表3 相关矩阵分析 (n = 11)  
Table 3 Correlation matrix for 11 properties (n = 11)

	pH	O.M.	T-S	P-S	W-S	E-A	H-A	Fe <sub>t</sub>	$\frac{Fe_d}{Fe_t} \times 100$	$\frac{Fe_d}{Fe_o} \times 100$	Fe <sup>++</sup>
1	1.000										
2	0.309	1.000									
3	-0.336	0.382	1.000								
4	-0.463	0.291	0.936**	1.000							
5	-0.442	-0.269	-0.027	0.214	1.000						
6	-0.904**	-0.217	0.197	0.377	0.707*	1.000					
7	-0.823**	-0.008	0.453	0.626*	0.436	0.750**	1.000				
8	0.697*	0.520	-0.071	-0.270	-0.496	-0.637*	-0.758**	1.000			
9	0.520	-0.121	-0.843**	-0.874**	-0.135	-0.398	-0.713*	0.469	1.000		
10	-0.496	0.124	0.710*	0.800**	0.238	0.414	0.793**	-0.613*	-0.944**	1.000	
11	-0.684*	0.077	0.713*	0.797**	0.375	0.608*	0.887**	-0.662*	-0.875**	-0.907**	1.000

\*  $p < 0.05$ , \*\*  $p < 0.01$ .

表4 相关矩阵分析 (n = 11)  
Table 4 Correlation matrix for 11 properties (n = 11)

	pH	O.M.	T-S	P-S	W-S	E-A	H-A	Mn <sub>t</sub>	$\frac{Mn_d}{Mn_t}$	$\frac{Mn_o}{Mn_t}$	Mn <sup>++</sup>
1	1.000										
2	0.309	1.000									
3	-0.336	0.382	1.000								
4	-0.463	0.291	0.936**	1.000							
5	-0.442	-0.269	-0.027	0.214	1.000						
6	-0.904**	-0.217	0.197	0.377	0.707*	1.000					
7	-0.823**	-0.008	0.453	0.626*	0.436	0.750**	1.000				
8	0.534	0.443	0.035	-0.074	-0.281	-0.485	-0.545	1.000			
9	0.252	0.924**	0.433	0.345	-0.387	-0.239	0.039	0.338	1.000		
10	0.644*	0.643*	0.001	-0.094	-0.319	-0.553	-0.509	0.946**	0.547	1.000	
11	0.251	0.440	0.284	0.215	-0.086	-0.213	-0.155	0.848**	0.389	0.792**	1.000

\*  $p < 0.05$ , \*\*  $p < 0.01$ .

性质,进行了相关矩阵分析(表 4)。

由表 3 和表 4 看出,在酸性硫酸盐土壤中,全铁含量与 pH 呈显著的正相关 ( $r = 0.697^*$ ,  $n = 11$ )与水解性酸和交换性酸间呈显著的负相关(分别为  $-0.758^*$  和  $-0.637^*$ ,  $n = 11$ )。土体中全锰的含量与水解性酸和交换性酸间也有一定的负相关性,但较全铁差。酸性硫酸盐土壤有机质含量高,铁锰的还原溶解迁移很强,酸溶作用在铁锰的淋溶和迁移中也占有重要地位,但酸溶对铁的作用更强。土体中全铁和全锰的含量间存在显著的正相关 ( $r = 0.866^*$ ,  $n = 11$ )。

### (二) 游离氧化铁和铁的游离度,易还原态氧化锰和锰的活度

游离铁包括结晶态的铁与非结晶态(无定形)的铁,它的含量决定着铁化物的性质<sup>[3]</sup>,其含量与成土的气候条件有关<sup>[2]</sup>。酸性硫酸盐土(X-1, Z-3)中游离铁的含量变化很大,一般在 12—35 g/kg( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),潜在酸性硫酸盐土(Z-2)中,游离铁的含量较高,其含量与滩涂沉积物(Z-1)中相仿,一般在 40 g/kg 以上( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),从表 2 中看出,在酸性硫酸盐土的剖面中,由上向下游离铁的含量明显降低,而潜在酸性硫酸盐土壤和滩涂沉积物中,游离铁含量随深度变化不大。酸性硫酸盐土和潜在酸性硫酸盐土中游离铁的含量与全铁含量间存在极显著的正相关 ( $r = 0.826^*$ ,  $n = 11$ )。

由表 2 看出,酸性硫酸盐土(X-1, Z-3)中铁的游离度(游离氧化铁占全铁的百分数)与潜在酸性硫酸盐土(Z-2)和滩涂沉积物(Z-1)有所不同。酸性硫酸盐土与潜在酸性硫酸盐土和滩涂沉积物比较仅表层相近,向下各层铁的游离度明显下降,且有随深度而递减的趋势更为明显。由表 3 看出,土壤中铁的游离度与黄铁矿硫、全硫和水解性酸间有显著的负相关( $r$  分别为  $-0.874^*$ ,  $-0.843^*$  和  $-0.713^*$ ,  $n = 11$ )。可见,铁的游离度的大小,主要受成土过程制约,且受酸性强弱的控制。酸性硫酸盐土亚表层以下各层,铁的游离度,要比滩涂沉积物和潜在酸性硫酸盐土要低些,这表明,在酸性硫酸盐土的成土过程中,铁的还原淋溶和酸性淋溶引起铁的迁移。酸性硫酸盐土壤的酸性强弱,水解性酸含量的大小,黄铁矿硫和全硫含量的大小,都强烈影响氧化铁的活化和老化。

在酸性硫酸盐土壤中,易还原态氧化锰的含量变化很大,低的只有 0.01 g/kg,高的可达 0.18 g/kg,相差十几倍。在同一剖面中,易还原态锰含量的变化趋势与全锰的变化趋势相似。它与全锰含量间存在显著的正相关 ( $r = 0.950^*$ ,  $n = 11$ )<sup>[4]</sup>。锰的活度  $\left(\frac{\text{Mn}_e}{\text{Mn}_t} \times 100\right)$  表示氧化锰的易还原程度。酸性硫酸盐土壤中锰的活度一般在 4.5—15%。锰的活度能很好地表示锰在成土过程中的变化。锰的活度与有机质含量间有极显著的正相关 ( $r = 0.924^*$ ,  $n = 11$ )。这一结果与其他水稻土中所得结果相反。陈家坊引用 Gotoh(1976) 水稻土的研究资料,计算出有机质与锰的活度间有负相关关系 ( $r = -0.757$ ,  $n = 29$ ,  $p < 0.001$ )<sup>[21]</sup>。在酸性硫酸盐土壤中得出的结果,是由于强酸性和高有机质所造成的,至于究竟如何还需积累更多的资料来证实。

### (三) 无定形氧化铁和铁的活化度、活性氧化锰

无定形铁,亦称活性铁<sup>[3]</sup>。酸性硫酸盐土壤中,活性铁的含量变化不大,潜在酸性硫

1) 易还原态 Mn 实为高价 Mn, 常见为  $\text{MnO}_2$ , 或有  $\text{MnOOH}$ , 这种 Mn 的含量是受有机质抑制的, 本文中反常相关出现, 可能与土壤中  $\text{Mn}^{2+}$  含量有关。

酸盐土壤和滩涂沉积物中含量较高,约在 3.5—3.8 g/kg( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )。在同一剖面的不同层次中,活性铁的含量变化差别不大。在酸性硫酸盐土壤中,有机质与活性铁间存在显著的正相关( $r = 0.660^*$ ,  $n = 11$ ),这与其它水稻土所得结果相似<sup>[2],1)</sup>。虽然在不同的剖面或是在

在同一剖面的不同层次中,活性铁含量变化不大,但铁的活化度却有明显的变化。由图 3 看出,在酸性硫酸盐土中(Z-1, Z-3),铁的活化度比滩涂沉积物(Z-1)和潜在酸性硫酸盐土(Z-2)高得多。

由表 3 看出,铁的活化度与全硫、黄铁矿硫和水解性酸间有显著的正相关( $r$  分别为 0.710\*, 0.800\* 和 0.793\*,  $n = 11$ ),与全铁有良好的负相关关系( $r = -0.613^*$ ,  $n = 11$ ),这说明:铁的活化度对酸性硫酸盐土壤所特有的成土过程具有很好的表现力,在酸性条件下,有利于铁的活化,而不利于

铁的老化。全铁与铁的活化度呈负相关性说明,全铁含量高的土层,铁的活化较弱,这与其它土壤的情况有所不同<sup>[2]</sup>。这是由于酸性硫酸盐土壤的强酸性和高有机质,控制着铁的活化而造成的。

在酸性硫酸盐土中,活性锰的含量并不高,各土层间含量差异明显,大多在 100 mg/kg( $\text{Mn}_0$ ) 以下,滩涂沉积物和潜在酸性硫酸盐土中的活性锰含量则在每公斤几百个毫克,这与活性铁的情况不同,说明酸性硫酸盐土壤中锰对成土条件反应更敏感,其活化和迁移系数较铁大。

计算分析活性锰占全锰的百分数得出酸性硫酸盐土中活性锰占全锰的百分数比滩涂沉积物和潜在酸性硫酸盐土中小得多,它与全锰间呈显著正相关( $r = 0.946^*$ ,  $n = 11$ ),与 pH 值和有机质间呈良好的正相关( $r$  分别为 0.644\* 和 0.643\*,  $n = 11$ ),与交换性酸呈良好的负相关( $r = -0.553^*$ ,  $n = 11$ )。

在酸性硫酸盐土壤中,结晶态氧化铁含量一般在 10—40 g/kg 左右,潜在酸性硫酸盐土中较高约在 36—40 g/kg。

#### (四) 水溶性铁和水溶性锰

在酸性硫酸盐土壤中,水溶性铁的量一般在 1.0—90.0 mg/kg,潜在酸性硫酸盐土中仅 1.0 mg/kg,从表 3 看出,水溶性铁的含量与全硫、黄铁矿硫、交换性酸和水解性酸间存

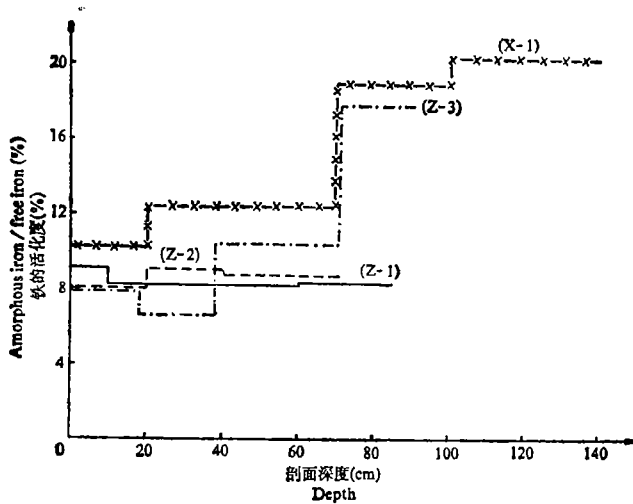


图 3 铁的活化度随深度的变化

Fig.3 Variation of the percentage of amorphous iron to free iron with the soil depth

1) 张民, 1989: 我国主要变性土某些发生特性的研究。硕士论文。

在显著的正相关 ( $r$  分别为 0.713\*, 0.797\*, 0.608\* 和 0.887\*,  $n = 11$ ), 与 pH 值、全铁和铁的游离度间存在显著的负相关 ( $r$  分别是 -0.684\*, -0.662\* 和 -0.875\*\*,  $n = 11$ ), 这表明, 在酸性硫酸盐土壤中, 酸性强弱对铁的溶解有控制作用。在酸性硫酸盐土壤中, 水溶性铁明显地向下迁移, 而富集于心底土中。酸性硫酸盐土壤中, 水溶性锰明显高于滩涂沉积物。从分析资料看, 在酸性硫酸盐土壤中, 水溶性锰与水溶性铁类似, 均遭到强烈的淋溶, 明显地由土壤表层、亚表层向心底土层移动富集。

### 三、结 语

酸性硫酸盐土壤中各种形态的氧化铁和氧化锰, 并非孤立存在的, 而是处在一个相互联系相互制约的平衡体系中, 处于老化和活化的矛盾统一体中。在这一体系中, 土壤的酸性强弱, 控制着平衡的动态, 造成酸性硫酸盐土壤所特有的铁、锰运动规律。随着酸性硫酸盐土壤的发育, 由表层向下, pH 值趋于降低, 潜在性酸 ( $\text{FeS}_2$ ) 含量趋于增高, 铁的活化度越来越高。在酸性硫酸盐土壤中, 锰的活化和迁移比铁强, 全锰含量虽较低, 但锰比铁对土壤氧化还原条件反应更为敏感。

### 参 考 文 献

1. 黄宇年、陆发焘, 1988: 广东咸酸田土壤硫化学研究。土壤学报, 第 25 卷 2 期, 101—109 页。
2. 熊毅等编著, 1983: 土壤胶体 [I, II]。科学出版社。
3. 范本兰、杜国华, 1985: 江西低丘红壤性水稻土的主要化学特性研究。土壤学报, 第 22 卷 2 期, 183—190 页。
4. 中国科学院南京土壤研究所, 1978: 土壤理化分析。上海科技出版社。
5. 龚子同、周瑞荣, 1964: 强酸性盐渍水稻土的发生。土壤学报, 第 12 卷 2 期, 183—191 页。
6. Li Jinpei, Chen Hanli and Tan kezhang, 1988: Characteristics and Mangement of the Topic Soil in Guangdong Province, Sino-European Workshop on Soil Science.



## TRANSFORMATION AND MOVEMENT OF IRON AND MANGANESE IN ACID SULFATE SOILS OF CHINA

Liu Zhaohui

*(Soil and Fertilizer Institute of Shandong Academy of Agricultural Sciences, 250000)*

Wang Zunqin

*(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)*

### Summary

The eluviation-illuviation and movement regular patterns of different forms of iron and manganese in the acid sulfate soils were studied. The various iron and manganese oxides in the soils were in an inter connected and interactive equilibrium system and an aging and activating contradictory entity. The soil acidity controlled the transformation of different forms of iron and manganese. The acid sulfate soils had a special regular pattern of iron and manganese transformation, since they are very acid and contain a more O.M.

From the surface layer to the ground layer of the soil profiles, the pH value became lower, the ratio of amorphous iron/free iron became bigger and the ratio of crystalline iron/amorphous iron became smaller, along with the development of the soil profiles. As compared with iron, manganese was more sensitive to the change of redoxing condition, and the contents of total and easily reducible manganese were rather low in the acid sulfate soils.

**Key words**  $Fe_d/Fe_t \times 100$ ,  $Fe_d/Fe_o \times 100$ ,  $Mn_e/Mn_t \times 100$ , Easily reducible Mn