

水稻土中针铁矿的铝同晶替代作用 及其在分类上的意义*

邢世和 吴金奖 林景亮

(福建农学院土化系)

摘 要

在水耕条件下,针铁矿的铝同晶替代减弱和导致水稻土中针铁矿的铝同晶替代量的明显降低,且随水稻土发育度的提高而降低。水稻土发育过程中这一变化,不仅反映了水稻土特殊的成土条件;而且反映了水稻土成土过程的特点。因此,水稻土诊断层中针铁矿的铝同晶替代量可作为划分亚类的重要诊断指标之一。据本研究结果,暂拟本区渗育型水稻土渗育层中针铁矿的铝同晶替代量为9—18mol%;而潜育型水稻土潜育层中针铁矿的铝同晶替代量则小于9mol%。

针铁矿结构中存在着铝的同晶替代作用是 Correns 和 Enghavdt (1941) 发现的^[3],此后,不少学者研究发现土壤中的针铁矿也存在着铝同晶替代作用^[1,2,4,5]。近年来,许多学者对世界各地土壤中该作用进行了广泛的研究^[3,9-11,13],发现土壤中针铁矿的铝同晶替代量范围可达0—33mol% Al,且在不同成土条件下不同类型的土壤中都有所不同。但是,由于水稻土在分类系统中的位置,至今在国际上尚未确定,故这些研究大多数局限于地带性土壤,而我国目前土壤氧化物的研究尚处在开端,氧化铁矿物的铝同晶替代作用的研究至今尚未得到国内学者的重视,对水稻土及其起源土壤中针铁矿的铝同晶替代作用研究亦甚少。本文通过水稻土及其起源土壤中针铁矿的铝同晶替代作用的对比研究,阐明水稻土形成和发育过程中针铁矿的铝同晶替代作用的变化,探讨针铁矿的铝同晶替代量在水稻土诊断发生分类上的意义。

一、材料与方 法

(一) 供试土样采自福建的福清、惠安、漳浦、长泰和漳州共5个县市,成土母质为凝灰岩、二长花岗岩、玄武岩、花岗闪长岩的坡、残积物和第四纪冲积物。分别采集各母质发育的渗育型水稻土的渗育层(P)和潜育型水稻土的潜育层(W)土壤样品,并在附近采集相同母质发育的自然土壤心土层(B)土壤样品,用沉降法提取 <0.001mm 的粘粒样品。

(二) X射线衍射分析用 CuK_α 靶、D/max-rA 多晶X射线衍射仪粉末压片法分析。

* 本研究还得到吴德斌副教授的悉心指导,X射线衍射分析由中科院福建省物构所完成,谨表谢忱。

土壤 pH 值用雷磁 25 型酸度计测定(土液比为 1:1)

针铁矿的铝同晶替代量的计算: 从 X 射线衍射谱上判读针铁矿的 $d(111)$ 、 $d(110)$ 的峰值 (\AA), 根据 Fitzpartrick 等(1982)提出的公式 $d(111) = 2.452 - 0.001377(\text{Al mol}\%)$ 和 Schulze (1984) 提出的关系式: $\text{Al mol}\% = 1730 - 572.0c$ 其中 $c = [1/d^2(111) - 1/d^2(110)]^{-\frac{1}{2}}$ 分别计算针铁矿的铝同晶替代量。

二、结果与讨论

(一) 水稻土发育与针铁矿铝同晶替代量的变化

土壤中针铁矿的铝同晶替代程度与成土环境条件密切相关^[2]。Fitzpartrick 等(1982)在研究南非不同成土条件下的土壤中针铁矿的铝同晶替代作用时发现, 高盐基、中性和水成条件下不利于铝的同晶替代作用, 故中性至微碱性土壤和水成土中针铁矿的铝同晶替代量(0—15mol%) 小于强酸性、高岭石化的非水成土及高度脱硅的土壤(15—32mol%)^[1]。从表 1 的分析结果可以看出, 由(1)、(2)两种方法计算的水稻土淀积层中针铁矿的铝同晶替代量均明显地低于同母质自然土壤心土层的铝同晶替代量。不同水分类型和不同发育度下水稻土的淀积层中, 针铁矿的铝同晶替代量也明显不同, 一般以潜育层(W)的铝同晶替代量最低, 表现出随发育度的提高水稻土淀积层中针铁矿的铝同晶替代量降低的趋势。例如, 由二长花岗岩发育的赤红壤(No. 4)心土层(B)中针铁矿的铝同晶替代量的平均值(两种计算方法, 下同)为 30mol%, 明显高于同母质水稻土(No. 5 和 No. 6)的 P 层和 W 层中的铝同晶替代量, 而渗育型水稻土(No. 5) P 层中针铁矿的铝同晶替代量的平均值(11.16mol%) > 潜育型水稻土(No. 6) W 层的铝同晶替代量平均值(3.28mol%)。由此可见, 在水耕条件下的水稻土形成发育过程中, 针铁矿的铝同晶替代作用的减弱, 是与频繁的氧化还原交替条件下, 土壤中氧化铁还原活化和氧化再结晶作用的过程及其条件密切相关的。

Zahurul (1984) 研究指出, 水稻土中铝代针铁矿的形成经历了下列过程: (1) 自然土壤中原高铝同晶替代量的针铁矿在淹水条件下还原为 Fe^{2+} ; (2) Fe^{2+} 与土壤溶液中的硅和铝发生共沉淀; (3) 这些混合沉淀物在干燥条件下发生氧化重结晶而形成针铁矿。显然, 土壤中针铁矿的铝同晶替代作用的程度与土壤溶液中铝的浓度密切相关^[10], 故凡是影响土壤中铝活性的因素, 均会影响针铁矿的铝同晶替代作用。表 1 中(1)、(2)两种方法计算的土壤中针铁矿的铝同晶替代量的摩尔 % 与 pH(H_2O) 的负相关系数分别为 -0.667 和 -0.663 ($P < 0.01$), 而与 pH(KCl) 的负相关性则更为显著, 相关系数分别为 -0.765 和 -0.812 ($P < 0.01$)。这是因为酸性土壤的 pH(H_2O), 特别是 pH(KCl) 与交换性铝密切相关。说明在供试土壤的 pH 值范围内, 土壤 pH 值越高, 土壤中铝的活性越低, 则经还原活化和氧化重结晶而形成的针铁矿, 其铝同晶替代量就越低。其次, 在合成针铁矿的研究中发现, 针铁矿中的铝同晶替代量随着溶液中硅浓度的提高而降低^[11], 但在淹水条件下由于水合氧化铁的还原和二氧化碳对铝硅酸盐的溶解作用而释放出 $\text{Si}(\text{OH})_4$, 而增加了土壤溶液中硅的浓度^[6], 因而使水稻土中形成的针铁矿的铝同晶替代量低于同母质的自然土壤。此外, 针铁矿的铝同晶替代作用的强弱还与针铁矿结晶的晶核与铝源

表 1 土壤中针铁矿的铝同晶替代量

Table 1 The amount of Al-substitution of goethites in soils

地点 Locality	母质 Parent materials	剖面号 No.	土壤类型 Soil types	层次 Horizon	深度 (cm) Depth	d(Å)		Al(mol%)		pH	
						d(111)	d(110)	(1)*	(2)**	pH _{H₂O}	pH _{HCl}
福清上迳牌边	凝灰岩	1	硅铁质赤红壤	B	7—85	2.421	4.167	22.51	28.56	5.15	4.03
		2	渗育型水稻土	P	19—39	2.434	4.139	13.07	8.65	7.52	6.30
		3	潜育型水稻土	W	38—79	2.445	4.187	5.08	7.21	6.70	5.81
惠安涂岭路口	二长花岗岩	4	硅铝质赤红壤	B	37—100	2.416	4.167	26.14	33.86	5.55	4.02
		5	渗育型水稻土	P	13—40	2.438	4.175	10.17	12.14	6.92	5.52
		6	潜育型水稻土	W	35—54	2.447	4.177	3.63	2.92	7.70	6.29
漳浦白竹湖	玄武岩	7	铁质红壤性土	F	9—44	2.426	4.176	18.88	25.13	6.91	4.83
		8	渗育型水稻土	P	17—43	2.432	4.167	14.52	16.85	7.45	5.69
		9	潜育型水稻土	W	37—66	2.439	4.156	9.44	6.98	7.90	6.28
漳州天宝路边第四纪冲积物		10	硅铁质赤红壤	B	26—85	2.427	4.165	18.16	21.77	5.54	4.09
		11	渗育型水稻土	P	14—34	2.431	4.167	15.25	17.92	6.30	4.79
		12	潜育型水稻土	W	49—95	2.447	4.172	3.63	1.84	6.83	5.22
长泰占龙东	花岗岩长岩	13	硅铁质赤红壤	E	49—95	2.419	4.126	23.97	22.01	4.63	4.21
		14	渗育型水稻土	P	20—45	2.431	4.168	15.25	18.00	5.30	4.11
		15	潜育型水稻土	W _R	48—82	2.451	4.180	0.73	0.39	6.72	5.78

* $d(111) = 2.452 - 0.001377 \times (\text{Almol}\%)$, 95% 置信度为 $\pm 4.0\text{mol}\% \text{Al}^{3+}$ 。** $\text{Almol}\% = 1730 - 572.0c$, 其中 $c = [1/d^2(111) - 1/d^2(110)]^{-1/2}$, 95% 置信度为 $\pm 2.6\text{mol}\% \text{Al}^{3+}$ 。

之间的距离有关 (Fitzpartrick, 1982; Schulze, 1984)。而在水耕条件下,土壤中的针铁矿多形成于氧分压较高的大孔隙中,即针铁矿是在远离铝源和比较纯净(相对铝来说)的环境中形成的,因而其铝的同晶替代量也较低^[3,8]。

(二) 针铁矿的铝同晶替代量在水稻土发生分类上的意义

近年来,国外在土壤针铁矿的铝同晶替代作用方面做了大量的研究,但该问题在国内却尚未引起广大学者的重视。国外的研究表明:土壤中针铁矿的铝同晶替代量不仅可以反映土壤的近代成土条件;而且可以反映古成土条件的特点,因而,土壤针铁矿的铝同晶替代量可以作为成土和其它风化环境的指示者^[9];可以作为土壤的一项发生指标^[9]。本研究结果表明:水稻土淀积层中针铁矿的铝同晶替代量明显低于起源土壤,且随发育度的提高而降低。这说明在水稻土形成和发育过程中,原自然土壤中高铝同晶替代量的针铁矿以及赤铁矿等氧化铁矿物发生活化,由于成土环境条件的改变(水耕、复盐基、pH 值升高等),土壤溶液中铝的浓度降低,而硅的浓度提高,氧化铁矿物的铝同晶替代作用减弱,因而水稻土中淋淀的氧化铁重新氧化和结晶化后,形成了低铝同晶替代量的针铁矿。显然,水稻土淀积层中针铁矿的铝同晶替代量的变化,不仅反映了水稻土不同于起源土壤的、特殊的水耕熟化的成土条件;而且在一定程度上反映了水稻土成土过程的特点,即氧化铁矿物的还原活化淋溶、氧化淀积重结晶,亦即氧化铁的淋淀和形态转化。从表 1 的分析结果,我们发现本区起源土壤,渗育型水稻土和潜育型水稻土的诊断层中针铁矿的铝同晶替代量差异很明显,表现出不同水分状况下水稻土不同发育阶段的特点。按(1)方法计算,本地区起源土壤中针铁矿的铝同晶替代量为 18.16—26.14mol%;渗育型水稻土为 10.17—15.25mol%;而潜育型水稻土中针铁矿的铝同晶替代量则明显低于前者,仅为 0.73—9.44mol%。按(2)方法计算,本区起源土壤中针铁矿的铝同晶替代量为 21.77—33.86mol%;渗育型水稻土为 8.65—18.00mol%;而潜育型水稻土为 0.39—7.21mol%。

美国《系统分类学》^[7]指出:作为高级分类单元依据的最重要的特性,有可能是由土壤发生过程产生的特性或那些影响土壤发生的特性,这些特性具有最大的辅助特征。所以水稻土较高级分类单元的诊断分类指标应该是选择那些能反映水稻土成土过程特点的、较稳定且可量化的、并可能有较多辅助特征的属性,而水稻土诊断层中针铁矿的铝同晶替代量具备了上述的特点,因此,我们认为水稻土诊断层中针铁矿的铝同晶替代量可作为水稻土亚类划分的数量化诊断指标之一。综合(1)和(2)两种方法计算结果,暂试拟本区范围渗育型水稻土渗育层中针铁矿的铝同晶替代量为 9—18mol%;而潜育型水稻土潜育层中针铁矿的铝同晶替代量则小于 9mol%。由于我们研究的土壤样品数量有限,上述数量指标范围尚不够成熟,适宜的诊断指标范围还有待于进一步的研究确定。

三、结 语

土壤中针铁矿等氧化铁矿物的铝同晶替代作用是 60 年代后才引起人们重视的研究课题,但至今尚未引起国内广大学者的重视。本研究的结果表明土壤中针铁矿的铝同晶替代作用与成土条件,乃至成土过程和土壤属性有着密切的关系,它对土壤的诊断发生分类,尤其是水稻土的诊断发生分类具有重要的意义。因此,我们建议今后在研究水稻土等

土壤的氧化铁矿物及其转化的同时,亦应该重视土壤中针铁矿等氧化铁矿物的铝同晶替代作用的研究,促进土壤氧化铁矿物以及土壤分类研究的发展。

参 考 文 献

- [1] Bight, J. M., 1978: Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols: I. Characterization of iron oxides in soil clays by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffractometry and selected chemical technique. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42: 816—825.
- [2] Davey, B. G., 1975: Iron oxide and clay minerals and their relation to colours of red and yellow podzolic soil near Sydney, Australia *Geoderma*, 14: 125—138.
- [3] Fitzpatrick, R. W., 1982: Al-substituted goethite an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa, *Geoderma*, 27: 335—347.
- [4] Golden, D. G., 1979: Mössbauer studies of synthetic and soil-occurring Al-substituted goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43: 802—807.
- [5] Norrish, K., 1961: The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. *J. Soil Sci.*, 12: 294—306.
- [6] Ponnamperna, F. N., 1972: The chemistry of submerged soils. *Adv. Agron.*, 24: 29—96.
- [7] Soil Survey Staff, 1975: *Soil Taxonomy*. U. S. Government printing Office.
- [8] Schwertmann, U., 1982: The role of Al in iron oxides system. The proceeding of 11th International Seminal on Lateritisation processes, 65—68.
- [9] Schulze, D. G., 1984: The influence of aluminum on iron oxides: VIII. Unit cell dimension of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clay, Clay Min.*, 32: 36—44.
- [10] Schulze, D. G., 1984: The influence of aluminum on iron oxides: X. The properties of Al-substituted goethite. *Clay Min.*, 19: 521—539.
- [11] Schwertmann, U., 1985: Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil. *Soil Sci.*, 139: 344—350.
- [12] Schwertmann, U., 1985: The effect of pedogenic environments on iron oxides minerals. *Adv. in Soil Sci.*, Vol. 1: 171—200.
- [13] Zahurul, K., 1984: Formation of Al-substituted goethite in seasonally waterlogged rice soils. *Sci. Soc. Am. J.*, 48: 410—413.

THE ALUMINUM SUBSTITUTION OF GOETHITE IN PADDY SOILS AND ITS SIGNIFICANCE ON SOIL CLASSIFICATION

Xing Shihe, Wu Jinjiang, Lin Jingliang

(Department of Soil Science and Agrochemistry, Fujian Agricultural College)

Summary

This paper deals with the Al-substitution of goethite in paddy soils and their original soils. The change of Al-substitution of goethite during the development of paddy soils was studied and its significance in soil classification is discussed.

Under the artificial waterlogged condition, the Al-substitution of goethite in soils was weakened. the Al-substitution of goethite in paddy soils was much less than that of their original soils, and it decreased with soil developing. The change of Al-substitution of goethite in the diagnostic horizons not only reflected the special pedogenic condition of paddy soil, but also the characterized pedogenic process. So, it can be used as one of the major indices for dividing the subgroup of paddy soil. The Al-substitution of goethite was 9—18 mol% in the perco-genic horizon of perco-genic paddy soil, but it was lower than 9 mol% in the periodically waterlogged horizon of periodically waterlogged paddy soil.