

水稻土中氧化還原過程的研究

IV. 紅壤性水稻土中鐵錳的活動性

丁昌璞 于天仁

(中國科學院土壤研究所)

在水稻土的形成過程中，由於氧化還原條件的交互更替，鐵、錳的移動和澱積被認為是一個重要的標誌。熊毅的初期研究^[1]和國外的某些文獻^[2,3]，曾注意到鐵、錳的移動在水稻土形成過程中的重要意義。雖然鐵、錳的存在狀態一般地同為環境的 Eh 和 pH 所決定，但這兩個元素的化學性質也有不同之處。例如 $\text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{Mn}^{++} + 2e$ 體系的 E° 為 1.332 伏特，而 $\text{Fe}^{+++} \rightleftharpoons \text{Fe}^{++} + e$ 體系的 E° 為 0.771 伏特，因此，錳的化合物應較鐵更易被還原。另一方面，根據溶度積來推斷，鐵對酸鹼的反應應較錳更為敏感。在這方面，某些研究者已作了理論上的推斷^[4,5]。而在土壤中，確也有鐵、錳分化的現象值得注意。例如對於發育較老的水稻土，往往在鐵的澱積層下，出現一個錳的澱積層^[6-10]；土壤中鐵、錳結核的分析也指明，大結核的含錳量較小結核為多，而鐵的情形則相反^[11-13]。

關於土壤中鐵、錳的活動性問題，曾引起了很多研究者的注意。Веригина 研究了鐵在潛育化過程中的轉化，並對前人的工作做了概括性的總結^[14]。Сердобольский 等人的工作，進一步研究了鐵、錳的轉化與環境條件的關係^[15-19]。關於土壤中鐵、錳的存在形態，Веригина^[14] 和 Leeper^[20] 曾進行了討論。在他們的工作中，都曾以鐵、錳的活動性來闡明土壤的某些基本特徵。

到目前為止，對於土壤中鐵、錳的轉化過程，大多是分別研究的或就二者共同之點進行研究的。本文的目的，在於討論鐵、錳化合物對外界條件的感應的差異。同時鑒於鐵、錳的活動性在土壤發生學上的意義，也試圖以鐵、錳的移動狀況，對水稻土的發育過程加以闡明。

一、鐵錳的移動與水稻土發育的關係

我們用採自湖南長沙 (29313—8)、衡陽三塘 (29332—4) 和江西東鄉 (27156—9) 三個不同發育程度的紅壤性水稻土(其剖面形態已述於另一報告^[21]中)作為供試標本，進行了鐵、錳的全量分析。分析時用氟氫酸法分解，用硝酸亞汞法測定鐵^[22]，用過碘酸鉀法測定錳^[23]，所得結果列於表 1 和表 2，並如圖 1 和圖 2 所示。

可以看出，三個剖面中表土的鐵、錳含量都較澱積層為低，而較潛育層為高。但是因為發育程度的不同，三個剖面之間又有着差異；衡陽三塘的水稻土是 1954 年新改的稻田，僅看到鐵、錳的少許移動。長沙和東鄉的水稻土 (ABG 型) 由於耕種已久，發育較老，鐵、錳的移動遠較衡陽三塘者為甚，在澱積層已有大量鐵、錳的澱積。在潛育層中，由於長期處在還原的條件下，並經常受到地下水的淋洗作用，鐵、錳遭受淋失，因此含量已經很低。

對於所研究的三個水稻土剖面，鐵的含量都較母質為低；錳的情況除澱積層以外，也可以大致這麼說。因此可以設想，在水稻土的形成過程中，鐵、錳是從剖面中淋失的，這與日本某些學者所指出的水稻土的所謂“退化”作用相同。此外，可以認為鐵、錳的澱積與淋洗強度，在一定程度上標誌了水稻土的發育程度。

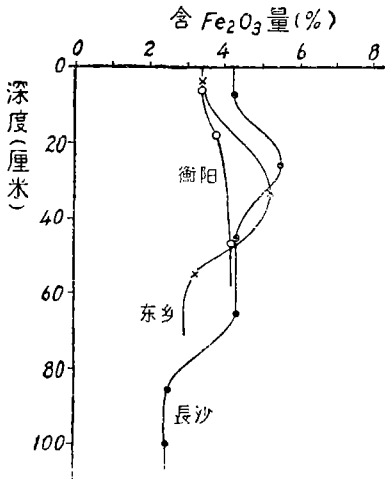


圖 1 紅壤性水稻土剖面的含鐵量

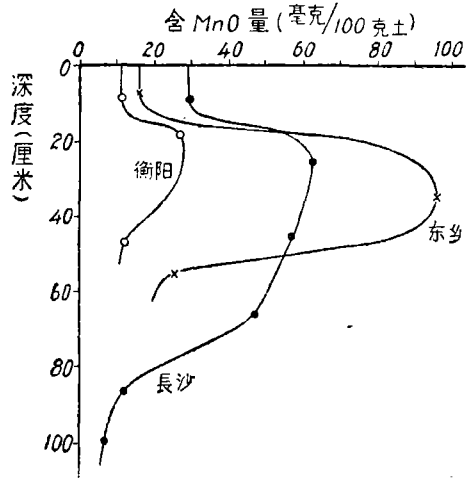


圖 2 紅壤性水稻土剖面的含錳量

圖 1, 2 也顯示了鐵、錳兩個元素的移動速度的差異。三個剖面都表現了在自然條件下，錳的移動趨勢比鐵大得多。以衡陽三塘的幼年水稻土為例，假定將表土的鐵、錳全量分別作為 100，則澱積層全鐵為 110%，全錳為 251%。顯然，鐵、錳在剖面中的分化，在水稻土形成過程的初期即已開始，而隨着成土作用時間的增長，其分化程度也愈大。至於鐵、錳的這種對外界條件的感應的差異，將在下面的試驗中進一步說明。

二、鐵、錳化合物對環境條件的感應的差異

土壤中鐵、錳化合物對環境條件的感應，應該決定於其存在狀態即其活動性。關於這一問題，我們根據區分其活動性的三個指標，進行了如下的研究。

(一) 對還原物質的感應

仍用前述供試土壤，各取風乾土 5.0 克，置三角瓶中，分別加 200 毫升含不同濃度氫醌的 1N 醋酸銨溶液 (pH 5.5)，振盪 5 小時半，過濾，蒸發至乾，用濃硝酸破壞氫醌後，用鄰位二氮菲法 (O-Phenanthroline) 測定鐵^[24]，過碘酸鉀法測定錳。結果列於表 1 和表 2。

表 1 及表 2 中的結果指出，表土中易被氫醌所還原的鐵量較以下各土層為高，這可能是由於表土經常淹水，並有較多有機質存在，使一部分鐵的化合物在淹水時被還原，而在土壤乾燥後雖已變為高價氧化鐵，但仍處於“新鮮”狀態，即較活性的狀態，而澱積層中鐵的化合物則因已經“老化”而降低了活性所致。

從表 1 及表 2 中也可以看出，易還原性鐵量有隨氫醌濃度的增高而稍為增加的趨勢。但總的說來，能被氫醌所還原的鐵量，僅為全鐵量中極小的一部分，最高者不過 0.5%，一般僅為 0.1% 左右，說明水稻土中的鐵化合物對氫醌這樣的還原物質的感應是不靈敏的。

能被氫醌所還原的錳量，表現了與鐵不同的情況。一方面 0.02% 的氫醌即已將易還

表 1 紅壤性水稻土中全量鐵、易還原性鐵和酸溶性鐵量

| 土號 | 採集地點 | 深度 (厘米) | 層次 | 全鐵量 Fe ₂ O ₃ (%) | 易還原性鐵量 | | | 酸溶性鐵量 | | |
|-------|----------------|------------|----------------|---|-------------|----------------|------------|---|----------------|------------|
| | | | | | 氫醌濃度 (%) | 毫克 Fe 100克土 | 佔全鐵 (%) | H ₂ SO ₄ 濃度(N) | 毫克 Fe 100克土 | 佔全鐵 (%) |
| 29313 | 長沙湖南省農業 試驗站 | 0—15 | A | 4.28 | 0.02 | 8.0 | 0.27 | 0.05 | 240 | 8.0 |
| | | | | | 0.05 | 9.3 | 0.32 | 0.1 | 264 | 8.8 |
| | | | | | 0.1 | 11.0 | 0.37 | 0.5 | 480 | 16.0 |
| | | | | | 0.2 | 13.5 | 0.46 | 1 | 480 | 16.0 |
| | | | | | 0.4 | 14.5 | 0.49 | 5 | 648 | 21.6 |
| 29314 | 長沙湖南省農業 試驗站 | 15—37 | B ₁ | 5.48 | 0.02 | 1.2 | 0.03 | | | |
| | | | | | 0.05 | 2.2 | 0.06 | | | |
| | | | | | 0.1 | 2.4 | 0.06 | | | |
| | | | | | 0.2 | 4.8 | 0.13 | | | |
| 29315 | 長沙湖南省農業 試驗站 | 37—56 | B ₂ | 4.18 | 0.02 | 1.3 | 0.04 | 0.05 | 80 | 2.7 |
| | | | | | 0.05 | 2.0 | 0.07 | 0.1 | 80 | 2.7 |
| | | | | | 0.1 | 1.9 | 0.07 | 0.5 | 292 | 10.0 |
| | | | | | 0.2 | 2.9 | 0.10 | 1 | 472 | 16.2 |
| | | | | 0.4 | 4.8 | 0.16 | 5 | 632 | 21.6 | |
| 29316 | 長沙湖南省農業 試驗站 | 56—72 | BG | 4.39 | 0.02 | 2.7 | 0.09 | | | |
| | | | | | 0.05 | 2.8 | 0.09 | | | |
| | | | | | 0.1 | 3.3 | 0.11 | | | |
| | | | | | 0.2 | 3.8 | 0.12 | | | |
| | | | | 0.4 | 4.1 | 0.13 | | | | |
| 29317 | 長沙湖南省農業 試驗站 | 72—100 | G ₁ | 2.48 | 0.02 | 2.4 | 0.14 | | | |
| | | | | | 0.05 | 2.4 | 0.14 | | | |
| | | | | | 0.1 | 2.3 | 0.13 | | | |
| | | | | | 0.2 | 2.4 | 0.14 | | | |
| | | | | 0.4 | 2.5 | 0.14 | | | | |
| 29318 | 長沙湖南省農業 試驗站 | 100— | G ₂ | 2.53 | 0.02 | 1.7 | 0.10 | 0.05 | 52 | 3.0 |
| | | | | | 0.05 | 1.9 | 0.11 | 0.1 | 64 | 3.6 |
| | | | | | 0.1 | 2.9 | 0.16 | 0.5 | 100 | 5.7 |
| | | | | | 0.2 | 2.7 | 0.16 | 1 | 124 | 7.0 |
| | | | | 0.4 | 2.4 | 0.13 | 5 | 260 | 14.6 | |
| 29319 | 長沙湖南省農業 試驗站 | 母質 | C | 5.65 | 0.02 | 2.0 | 0.06 | 0.05 | 64 | 1.6 |
| | | | | | 0.05 | 2.1 | 0.06 | 0.1 | 264 | 6.7 |
| | | | | | 0.1 | 2.8 | 0.07 | 0.5 | 488 | 12.3 |
| | | | | | 0.2 | 3.5 | 0.09 | 1 | 562 | 14.2 |
| | | | | 0.4 | 3.3 | 0.09 | 5 | 616 | 15.6 | |
| 27156 | 江西東鄉詹家塘 | 0—10 | A | 3.41 | 0.02 | 3.4 | 0.14 | 0.05 | 109 | 4.6 |
| | | | | | 0.1 | 4.3 | 0.19 | 0.5 | 218 | 9.1 |
| 27158 | 江西東鄉詹家塘 | 15—52 | B ₂ | 5.31 | 0.02 | 2.3 | 0.06 | 0.05 | 21 | 0.6 |
| | | | | | 0.1 | 2.7 | 0.07 | 0.5 | 84 | 2.2 |
| 27159 | 江西東鄉詹家塘 | 52—58 | BG | 3.15 | 0.02 | 2.5 | 0.11 | 0.05 | 15 | 0.7 |
| | | | | | 0.1 | 3.5 | 0.16 | 0.5 | 28 | 1.3 |
| 27106 | 江西東鄉詹家塘 | 母質 | C | 7.13 | 0.02 | 1.0 | 0.01 | 0.05 | 24 | 0.5 |
| | | | | | 0.1 | 2.0 | 0.04 | 0.5 | 109 | 2.2 |
| 29332 | 湖南衡陽三塘農場 | 0—12 | A | 3.41 | 0.02 | 5.2 | 0.17 | 0.05 | 166 | 7.0 |
| | | | | | 0.1 | 6.6 | 0.27 | 0.5 | 260 | 10.9 |
| 29333 | 湖南衡陽三塘農場 | 12—25 | B | 3.76 | 0.02 | 2.6 | 0.10 | 0.05 | 51 | 1.9 |
| | | | | | 0.1 | 3.2 | 0.11 | 0.5 | 236 | 9.0 |
| 29334 | 湖南衡陽三塘農場 | 25—70 | C | 4.11 | 0.02 | 1.9 | 0.07 | 0.05 | 29 | 1.0 |
| | | | | | 0.1 | 2.2 | 0.07 | 0.5 | 213 | 7.4 |
| 27086 | 浙江義烏陶家嶺 | 38—52 | BG | 3.87 | 0.02 | 1.4 | 0.06 | 0.05 | 58 | 2.2 |
| | | | | | 0.1 | 2.3 | 0.09 | 0.5 | 242 | 8.9 |
| 27087 | 浙江義烏陶家嶺 | 52— | G | 2.67 | 0.02 | 1.2 | 0.06 | 0.05 | 52 | 2.8 |
| | | | | | 0.1 | 1.9 | 0.10 | 0.5 | 147 | 7.9 |
| 27088 | 浙江義烏陶家嶺 | 母質 | C | 5.54 | 0.02 | 1.1 | 0.03 | 0.05 | 42 | 1.1 |
| | | | | | 0.1 | 1.2 | 0.03 | 0.5 | 332 | 8.6 |

表2 紅壤性水稻土中全量錳、易還原性錳和酸溶性錳量

| 土號 | 採集地點 | 深度 (厘米) | 層次 | 全錳量 (毫克MnO /100克土) | 易還原性錳量 | | | 酸溶性錳量 | | |
|-------|----------------|------------|----------------|--------------------------|-------------|---------------|------------|---|---------------|------------|
| | | | | | 氫醌濃度 (%) | 毫克Mn 100克土 | 佔全錳 (%) | H ₂ SO ₄ 濃度(N) | 毫克Mn 100克土 | 佔全錳 (%) |
| 29313 | 長沙湖南省農業 試驗站 | 0—15 | A | 58 | 0.02 | 10.6 | 23.7 | 0.05 | 16.0 | 36.0 |
| | | | | | 0.05 | 18.0 | 40.1 | 0.1 | 14.0 | 31.2 |
| | | | | | 0.1 | 19.0 | 42.4 | 0.5 | 15.0 | 33.5 |
| | | | | | 0.2 | 18.3 | 40.9 | 1 | 14.0 | 31.2 |
| | | | | | 0.4 | 18.5 | 41.3 | 5 | 14.0 | 31.2 |
| 29314 | 長沙湖南省農業 試驗站 | 15—37 | B ₁ | 126 | 0.02 | 64.5 | 66.0 | | | |
| | | | | | 0.05 | 64.4 | 65.9 | | | |
| | | | | | 0.1 | 68.7 | 70.3 | | | |
| | | | | | 0.2 | 68.8 | 70.4 | | | |
| | | | | | 0.4 | 67.0 | 68.6 | | | |
| 29315 | 長沙湖南省農業 試驗站 | 37—56 | B ₂ | 115 | 0.02 | 60.4 | 68.0 | 0.05 | 8.6 | 7.7 |
| | | | | | 0.05 | 62.8 | 70.8 | 0.1 | 15.0 | 16.9 |
| | | | | | 0.1 | 62.8 | 70.8 | 0.5 | 24.0 | 27.1 |
| | | | | | 0.2 | 60.4 | 68.0 | 1 | 35.0 | 39.5 |
| | | | | | 0.4 | 62.7 | 70.7 | 5 | 56.6 | 63.0 |
| 29316 | 長沙湖南省農業 試驗站 | 56—72 | BG | 94 | 0.02 | 43.5 | 59.6 | | | |
| | | | | | 0.05 | 44.0 | 60.4 | | | |
| | | | | | 0.1 | 45.4 | 62.2 | | | |
| | | | | | 0.2 | 46.0 | 63.1 | | | |
| | | | | | 0.4 | 45.0 | 61.7 | | | |
| 29317 | 長沙湖南省農業 試驗站 | 72—100 | G ₁ | 24 | 0.02 | 1.4 | 7.5 | | | |
| | | | | | 0.05 | 1.3 | 7.0 | | | |
| | | | | | 0.1 | 1.4 | 7.5 | | | |
| | | | | | 0.2 | 1.4 | 7.5 | | | |
| | | | | | 0.4 | 1.4 | 7.5 | | | |
| 29318 | 長沙湖南省農業 試驗站 | 100— | G ₂ | 13 | 0.02 | 痕跡 | | 0.05 | 痕跡 | |
| | | | | | 0.05 | 痕跡 | | 0.1 | 痕跡 | |
| | | | | | 0.1 | 痕跡 | | 0.5 | 痕跡 | |
| | | | | | 0.2 | 痕跡 | | 1 | 痕跡 | |
| | | | | | 0.4 | 痕跡 | | 5 | 痕跡 | |
| 29319 | 長沙湖南省農業 試驗站 | 母質 | C | 50 | 0.02 | 16.4 | 42.3 | 0.05 | 5.0 | 12.9 |
| | | | | | 0.05 | 16.5 | 42.4 | 0.1 | 10.0 | 25.8 |
| | | | | | 0.1 | 14.0 | 36.1 | 0.5 | 12.5 | 32.5 |
| | | | | | 0.2 | 18.0 | 46.4 | 1 | 16.0 | 41.3 |
| | | | | | 0.4 | 16.5 | 42.6 | 5 | 19.0 | 49.0 |
| 27156 | 江西東鄉詹家塘 | 0—10 | A | 32 | 0.02 | 3.0 | 11.9 | 0.05 | 3.6 | 14.4 |
| | | | | | 0.1 | 3.2 | 12.6 | 0.5 | 3.6 | 14.6 |
| 27158 | 江西東鄉詹家塘 | 15—52 | B ₂ | 213 | 0.02 | 106 | 64.4 | 0.05 | 24.1 | 14.6 |
| | | | | | 0.1 | 106 | 64.4 | 0.5 | 49.6 | 30.1 |
| 29319 | 江西東鄉詹家塘 | 52—58 | BG | 52 | 0.02 | 21.6 | 53.9 | 0.05 | 6.3 | 15.6 |
| | | | | | 0.1 | 21.8 | 54.4 | 0.5 | 10.6 | 26.4 |
| 27156 | 江西東鄉詹家塘 | 母質 | C | 41 | 0.02 | 1.4 | 4.5 | 0.05 | 2.8 | 8.8 |
| | | | | | 0.1 | 1.9 | 5.9 | 0.5 | 3.6 | 11.4 |
| 29332 | 湖南衡陽三塘農場 | 0—12 | A | 22 | 0.02 | 2.7 | 15.9 | 0.05 | 3.6 | 21.1 |
| | | | | | 0.1 | 2.6 | 15.2 | 0.5 | 3.6 | 21.1 |
| 29333 | 湖南衡陽三塘農場 | 12—25 | B | 54 | 0.02 | 18.4 | 43.7 | 0.05 | 8.8 | 20.9 |
| | | | | | 0.1 | 18.3 | 43.5 | 0.5 | 17.5 | 41.5 |
| 29334 | 湖南衡陽三塘農場 | 25—70 | C | 24 | 0.02 | 4.3 | 23.3 | 0.05 | 2.4 | 13.0 |
| | | | | | 0.1 | 4.3 | 22.7 | 0.5 | 4.2 | 22.7 |
| 27086 | 浙江義烏陶家嶺 | 38—52 | BG | 103 | 0.02 | 43.2 | 54.2 | 0.05 | 13.8 | 17.3 |
| | | | | | 0.1 | 58.8 | 73.7 | 0.5 | 30.5 | 38.2 |
| 27087 | 浙江義烏陶家嶺 | 52— | G | 46 | 0.02 | 16.7 | 46.4 | 0.05 | 12.6 | 35.1 |
| | | | | | 0.1 | 16.7 | 46.4 | 0.5 | 12.9 | 35.9 |
| 27088 | 浙江義烏陶家嶺 | 母質 | C | 62 | 0.02 | 20.2 | 41.8 | 0.05 | 9.5 | 19.6 |
| | | | | | 0.1 | 21.6 | 44.6 | 0.5 | 15.2 | 31.5 |

原性錳提取到最大極限，在進一步增高氫醌濃度時，能被還原的錳量不再增加；另一方面除了潛育層和淋洗作用強烈的表土以外，能被氫醌所還原的錳量佔全錳中的很大百分數，最高者可達 70%，這說明與鐵比較起來，錳的化合物具有很高的氧化性質，易為氫醌類的還原劑所還原。Leeper 和 Сердобольский 等^[16,20]認為土壤中的錳有相當大一部分以 MnO_2 的狀態存在，在這裏也得到了證明。

根據土壤中的錳對還原劑甚為敏感的性質，就不難解釋表 2 中各表土層易還原性錳量較低的原因。在淹水的條件下，表土中易於還原的錳易被還原下移，殘留者多為難於可逆的。在澱積層，有較大量的錳以含水氧化錳的狀態沉澱下來，因此易還原性錳的含量較高。在潛育層，由於長期的還原條件和地下水的淋洗作用，易於還原的錳已經大部淋失，例如對於長沙水稻土的潛育層，已幾乎沒有易還原性錳的存在。浙江義烏水稻土的潛育層仍有一定量的易還原性錳，大概是由於在冬季該層可以乾燥，含有少量鐵、錳斑塊所致。

值得注意的是三個紅壤母質的易還原性鐵的含量都很低，可能是因為這類第四紀紅色粘土在沉積以後，處於高溫多雨的氣候，長期的乾濕交替和暴露脫水，使大部分鐵變成不活性的狀態。

(二) 對酸的反應

標本同前，各取風乾土 5.0 克，置三角瓶中，分別加入 200 毫升不同濃度的硫酸溶液，振盪 5 小時半，過濾，用同法測定鐵、錳，結果列於表 1, 2。

表 1 及表 2 中的材料指出，各剖面中表土的酸溶性鐵的含量較其他各土層為高，說明該層的鐵化合物易於為酸所溶解。如果以被硫酸所溶解的難易作為鐵的活動性的一個指標，則其趨勢與易還原性鐵相同。這同樣也可以表土含有較多尚未“老化”的含水氧化鐵來解釋。與母質比較起來，潛育層的酸溶性鐵量比較低，說明易於活動的鐵化合物有所淋失。

錳對硫酸的感應情況，因土層而不同。對於表土，在 0.05N 硫酸時即已達最高值；對於以下各土層，則隨硫酸濃度的增高而增加。因為一般 0.05N 硫酸對土壤礦質部分的破壞作用還不大，因此似可認為，0.05N 硫酸所提出的鐵和錳量，代表代換性鐵、錳和在提取過程中由於 pH 降低而被土壤有機質所還原了的鐵、錳數量。表土活性有機質含量較高，所以用 0.05N 硫酸所提出的錳量已接近於可還原的錳量，以後即不因酸的濃度的增高而增加。以下各層僅在進一步增高酸的濃度時，所提出的錳量才漸漸接近於易還原性錳量。一般說，錳隨酸的濃度增高而增加的數值不大，但鐵量則隨酸的濃度的增高而大大增加，這說明鐵對酸的溶解作用的感應較為顯著，而對還原劑則不及錳敏感。

(三) 與 EDTA 的絡合能力

近幾年來很多學者注意到了土壤中多價陽離子與有機酸，如富非酸、胡敏酸、檸檬酸等形成絡合物的問題及其移動在成土過程中的意義^[25]。由於土壤中鐵、錳化合物的狀態不同，其絡合能力也應有所不同。我們用 EDTA 作為絡合劑，企圖以鐵、錳的絡合能力，作為其活動性的一個指標。

取江西東鄉水稻土剖面作為供試標本，稱風乾土 5.0 克，置三角瓶中，加含 0.2N EDTA 的 0.5N 醋酸銨溶液 (pH 7) 200 毫升，振盪一小時，過濾，蒸發至乾，再放入高溫電爐，控制溫度在 500—600°C 左右，待 EDTA 破壞完全後，取出冷卻，加數滴硫酸溶解殘渣，然後用同法測定鐵、錳。結果列於表 3。

表3 紅壤性水稻土中鐵、錳與 EDTA 的絡合能力

| 土 號 | 層 次 | 可絡合的鐵量 (毫克/100 克土) | 佔全鐵(%) | 可絡合的錳量 (毫克/100 克土) | 佔全錳(%) |
|-------|-----|-----------------------|--------|-----------------------|--------|
| 27156 | A | 22.3 | 0.93 | 3.6 | 14.2 |
| 27158 | B | 13.6 | 0.37 | 51.8 | 31.3 |
| 27159 | BG | 9.6 | 0.43 | 21.3 | 53.1 |
| 27106 | C | 7.5 | 0.14 | 2.8 | 8.6 |

從表3可以看出, EDTA 對表土中鐵的絡合能力較澱積層為大。對於這一現象的解釋, 也應聯系到表土和澱積層的鐵化合物在“老化”程度方面的差異。紅壤母質可能由於“老化”更厲害, 所以 EDTA 所絡合的鐵量更少。紅壤母質中能被絡合的錳量也很低。表土可絡合的錳量很少, 是由於表土的活性錳已大部淋失。BG 層因含有少數鐵、錳斑塊, 故仍有一定量的鐵、錳可被 EDTA 所絡合。整個剖面各土層對 EDTA 的絡合能力的差異, 與表1, 2 中對還原物質或硫酸的感應情況的差異相一致。

三、鐵、錳的活性與脫水的關係

由以上各節可以了解, 鐵、錳化合物的易還原性、酸溶性及其與 EDTA 的絡合能力, 都似乎與其所謂“老化”程度有關。Jackson 等曾研究了鐵化合物在不同溫度下的狀況轉化, 證明脫水作用能够引起其性質的差異^[26]。在水稻土中, 鐵、錳化合物淋洗到下層澱積以後, 由於每年的季節性交互乾濕, 應該逐漸進行脫水老化作用, 而降低其活動性。為了證明老化作用對於鐵、錳的活動性的影響, 我們進行了如下試驗。

取廣東潮安潛育性水稻土的潛育層(31998)、博羅水稻土的澱積層(32022)及紅壤母質(32016)各 600 克(以上都發育於花崗岩母質), 先加土重 0.2% 的葡萄糖漬水, 在夏天室溫下放置月餘, 以使較活性的鐵、錳被活化, 然後進行不同處理:(1)對照, 即一次低溫烘乾(32°C 左右); (2)在夏天太陽下反復乾濕5次, 每次曬乾後加水, 放置4天再晒; (3)在120°C 反復乾濕5次, 每次烘乾後加水, 也放置4天再烘。

先將處理後的土壤在空氣中放置兩天, 然後稱 5.0 克浸濕後過夜, 次日分別進行酸溶性和易還原性鐵、錳的測定, 提取時振盪一小時, 其餘測定手續同前。結果列於表4。

表4 土壤交互乾濕對鐵、錳的活動性的影響

| 土 號 | 提 取 劑 | 鐵量(毫克 Fe/100 克土) | | | 錳量(毫克 Mn/100 克土) | | |
|-------|---------------------------------------|------------------|------|------|------------------|------|------|
| | | 對 照 | 晒 | 烘 | 對 照 | 晒 | 烘 |
| 31998 | 醋酸銨 + 0.1% 氫醌 | 17.2 | 17.0 | 14.6 | 5.1 | 4.0 | 3.1 |
| | 0.05 N H ₂ SO ₄ | 263 | 130 | 103 | 3.8 | 4.4 | 3.1 |
| | 0.5 N H ₂ SO ₄ | 592 | 438 | 320 | 4.2 | 4.7 | 3.9 |
| 32022 | 醋酸銨 + 0.1% 氫醌 | 痕跡 | 痕跡 | 痕跡 | 35.4 | 24.0 | 10.6 |
| | 0.05 N H ₂ SO ₄ | 52.0 | 14.4 | 8.8 | 28.8 | 30.7 | 16.0 |
| | 0.5 N H ₂ SO ₄ | 126 | 72.8 | 40.8 | 34.6 | 36.6 | 23.6 |
| 32016 | 醋酸銨 + 0.1% 氫醌 | 2.0 | 2.4 | 1.0 | 12.0 | 12.0 | 6.4 |
| | 0.05 N H ₂ SO ₄ | 56.8 | 32.0 | 15.2 | 14.0 | 6.2 | 5.8 |
| | 0.5 N H ₂ SO ₄ | 184 | 130 | 68.0 | 14.8 | 6.6 | 7.4 |

可以看出，土壤在經過交互乾濕以後，酸溶性的鐵量大大降低，且以高溫（烘乾）處理者為甚，顯然，這是由於脫水作用所致。經過烘乾以後，可能引起較為強烈的脫水，加速了鐵化合物的“老化”，使其活性大大降低，因此，酸溶性鐵量最低。Ярков 也認為含水氧化鐵膠體易溶於酸，在高溫乾燥時其溶解性降低^[27]。酸溶性錳表現了與鐵相似的趨勢，但差異較不明顯。易還原性錳受脫水的影響很大，易還原性鐵的差異較小。根據鐵、錳的這種轉化的差異，似乎可以認為錳較易被還原，因此脫水對其氧化性質的影響較大，而鐵則較易被酸所溶解，因此脫水在這方面的影響也較大。兩種元素的這種差別，與前述自然土壤的分析結果相一致。

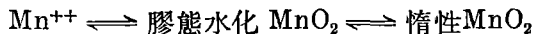
潮安潛育性水稻土在自然狀況下含有大量水溶性和代換性鐵（每 100 克土壤含 150 毫克以上），因此能夠用酸提出的鐵量很高。但是酸溶性錳量很少（表 4），說明較活性的錳已經淋失。

上面的試驗結果也符合在野外觀察時的假定：在水稻土的表層和犁底層，常觀察到橘黃或橘紅色的銹紋，而在澱積層則多為暗棕或帶黑色的斑塊或不同硬度的結核。如果銹紋為鐵、錳沉澱的初期形成物，則斑塊或結核應是鐵、錳沉澱後進一步“老化”脫水的結果。

四、討 論

（一）既然土壤中大部分錳是以 MnO_2 的狀態存在，因此可進一步設想，由於錳具有高度的易還原性，其轉化速度和方向主要應由土壤中的活性有機質所決定，即錳的轉化對氧化還原電位這一強度因素的感應比鐵更為強烈。但是應該注意到，pH 對錳的轉化也有一定影響，例如 Sherman 和 Harmer 認為中性和石灰性土壤有利於形成高價錳，酸性土壤則有利於低價錳的存在^[28]，Leeper 也曾提到 pH 對錳化合物的氧化和還原作用的影響^[20]。因此在考慮土壤中鐵、錳的溶解和澱積作用時，除了土壤中氧化還原的因素以外，也應對酸鹼情況予以應有的注意。

（二）土壤中鐵、錳轉化的方向和速度決定於外界條件的綜合影響。Leeper 假想土壤中錳化合物各形態之間有着動的平衡^[29]：



顯然，膠態的水化 MnO_2 大部分易為氫醌所還原。表 4 中土壤曬乾或烘乾後易還原性錳量的減低，大概是由於有一部分錳轉化成惰性的狀態所致。考慮到鐵、錳在化學性質上的共同之點和 Ярков 的推斷，對於表 4 中酸溶性鐵量的差異，似乎也應由一種與錳類似的平衡來解釋。

（三）由於土壤中鐵、錳的存在形態及化學本性的差異所引起的活化和澱積的分化現象，在解釋土壤中的某些現象時具有一定的意義。關於水稻土中鐵的澱積層以下常出現一個錳的澱積層的原因，鹽入松三郎^[8]等認為：錳首先被淋洗到下層發生澱積以後，鐵繼後淋洗到錳的澱積層，將錳還原，使錳繼續下移，而鐵本身則被氧化而澱積。我們認為：更可能的是土壤溶液淋到電位較高的土壤下層以後，鐵首先遇到氧化成高價鐵的條件，而錳則必須淋洗到更下層才能氧化沉澱。另外，對於水稻土中常發現的不同顏色的鐵、錳結核或同一結核內部為黑色而外部為紅色或者相反，也可以鐵、錳澱積時的分化現象來解釋，可能是不同時期鐵、錳分別沉澱後進一步脫水的產物。

(四)水稻土中鐵、錳的移動和澱積的狀況也受田間施肥(有機質含量)和水分狀況的影響,這與鹽基的移動在趨勢上相一致^[21]。因此,鐵、錳的移動趨勢,在一定程度上似可作為水稻土的發育程度,即肥力發展的一個標誌。當然,雖然鐵、錳的移動與土壤的水分狀況有關,但其移動的本質是由於 Eh 和 pH 的變化,而鹽基的移動則僅僅是水分的淋洗作用。同時,水稻土的肥力變化主要決定於耕作施肥制度,所以鐵、錳的移動情況不能作為判斷肥力發展的唯一指標。

摘 要

(一)紅壤性水稻土中鐵、錳的含量以澱積層最高,潛育層最低。鐵、錳在土層中的分化程度,隨土壤發育的程度而增加;錳的分化趨勢,較鐵更為明顯。

(二)能被氫醌還原的錳量,佔全錳中的很大百分數,最高者可達 70%,而能被氫醌還原的鐵量,不超過全鐵量的 0.5%。能與 EDTA 形成絡合物的錳量,也較鐵量為高。

(三)土壤經交互乾濕處理以後,酸溶性和易於還原的鐵、錳數量都大大降低,說明脫水作用可使鐵、錳的活動性減低。

(四)作者根據試驗結果而認為,錳對氧化還原條件的感應較為靈敏,而鐵則對酸鹼條件較為敏感,這對於水稻土剖面中鐵、錳的移動和分化具有一定意義。鐵、錳的移動程度,在一定程度上可作為水稻土發育程度的一個指標。

參 考 文 獻

- [1] Hseung, Yi, 1941. Some chemical properties of paddy soils. *Special Soils Pub.* 4: 1—22.
- [2] 川口桂三郎、松尾嘉郎, 1955. 水田土壤生成學の研究(第二報). 日土肥 26: 29—34.
- [3] 川口桂三郎、松尾嘉郎、脇孝介, 1956. 水田土壤生成學の研究(第六報). 日土肥 27: 19—22.
- [4] Merkle, F. G., 1955. Oxidation-reduction processes in soils. *Chemistry of the Soil*. Reinhold Pub. Co. pp. 200—218.
- [5] Eriksson, F., 1953. The physico-chemical behavior of nutrients in soils. *J. Soil Sci.* 3: 238—250.
- [6] Koenigs, F. F. R., 1950. A "Sawah" profile near Bogor (Java). *Trans. 4th Intern. Congr. Soil Sci.* 1: 297—300.
- [7] 鹽入松三郎、吉田稔, 1948. 水田土壤の化學研究(第四報)老朽化水田のマンガンに就て. 日土肥 19: 45.
- [8] 鹽入松三郎、吉田稔, 1951. 水田土壤的の Mn 就て. 日土肥 22: 53—56.
- [9] 川口桂三郎、松尾嘉郎, 1951. 水田土壤の生成學的研究(第一報). 日土肥 25: 232—236.
- [10] 川口桂三郎、松尾嘉郎, 1955. 水田土壤の生成學的研究(第四報). 日土肥 26: 451—454.
- [11] 于天仁, 1950. 南京下蜀層土壤的化學組成. 中國土壤學會會誌 1: 83—90.
- [12] Winters, E., 1938. Ferromanganiferous concretions from some podzolic soils. *Soil Sci.* 46: 33—40.
- [13] Drosdoff, M. and Nikiforoff, C. C., 1940. Iron-manganese concretions in Dayton soils. *Soil Sci.* 49: 333—345.
- [14] Веригина, К. В., 1953. К характеристике процессов оглеения почв. Тр. Поч. инст. им. Докучаева. 41: 198—253.
- [15] Сердобольский, И. П., 1950. Окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия глееобразования. Тр. Поч. инст. им. Докучаева. 31: 73—81.
- [16] Сердобольский, И. П., 1950. Влияние почвенных условий на превращения соединений марганца. Тр. Поч. инст. им. Докучаева. 33: 192—216.
- [17] Сердобольский, И. П., 1950. Окислительно-восстановительные условия солончакватых луговых почв ферганской долины. Тр. Поч. инст. им. Докучаева. 31: 82—90.
- [18] Schachtschabel, P., 1955. Der Nährstoffgehalt des idealen Bodens. Stand und Leistung

- Agrikulturchem. Forschung II. 6 Sonderheft zur Z. "Landw. Forschung": 50—62.
- [19] Schraeder, D. und Schwerturann, H., 1955. Zur Entstehung von Eisen-Konkretionen in Böden. *Naturwissenschaften*. 42: 255—256.
- [20] Leeper, G. W., 1947. The forms and reactions of manganese in the soil. *Soil Sci.* 63: 79—84.
- [21] 于天仁、丁昌璞, 1958. 紅壤性水稻土中代換性鹽基的狀況及其在發生學上的意義. 土壤專報 第33號.
- [22] 川口桂三郎, 1954. 土壤中的全鐵の定量法. 日土肥 25: 154—158.
- [23] Sandell, E. B., 1950. Colorimetric determination of traces of metals. pp. 430—433.
- [24] *ibid.* pp. 384—385.
- [25] Антипов-Каратаев, И. Н., 1957. Химия и физикохимия почв в СССР. Поч. №11, 29—42.
- [26] Tamura, T. and Jackson, M. L., 1953. Structural and energy relationships in the formation of iron, aluminum oxides, hydroxides and silicates. *Science* 117: 381—383.
- [27] Яркв, С. П., Кулаков, Е. В. и Кауричев, С., 1950. Образование закисного железа и особенности фосфатного режима в дерного-подзолистых почвах. Поч. 466—475.
- [28] Sherman, G. D. and Harmer, P. M., 1943. The manganous mangania equilibrium of soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 7: 398—405.
- [29] Fujimoto, C. K. and Sherman, G. D., 1948. Behavior of manganese in the soil and manganese cycle. *Soil Sci.* 66: 131—143.

STUDIES ON OXIDATION-REDUCTION PROCESSES IN PADDY SOILS

IV. THE ACTIVITIES OF IRON AND MANGANESE IN PADDY SOILS DERIVED FROM RED EARTH

(Summary)

C. P. TING and T. J. YÜ

(*Institute of Pedology, Academia Sinica*)

1. In the paddy soils derived from red earth, the amount of iron and manganese were the highest in illuvial horizon, but much lower in glei horizon. The degree of differentiation of iron and manganese in horizons increased with the degree of soil development. It was found that the tendency of differentiation of manganese was more distinct as compared with that of iron.

2. The amount of manganese, which can be reduced by hydroquinone makes the major part of the total manganese content, in some cases, it reached up to 70% of the total manganese content, but the amount of iron, which can be reduced by hydroquinone, never exceed 0.5% of the total iron content; the amount of manganese, which could form complex with EDTA was also larger than that of iron.

3. Dry-wet interchanging treatment of soil decrease the amount of acid-soluble and easily reducible iron and manganese in it greatly. This indicates that dehydration can reduce the activity of iron and manganese.

4. On the basis of the experimental results, it is suggested by authors that manganese is more sensitive to the change of redox condition, and iron is more sensitive to the change of acid-basic condition. All those have certain significance in the movement and differentiation of iron and manganese in the profile of paddy soil. The degree of movement of iron and manganese could, in certain case, be used as an index of the development of paddy soil.