

水稻土中氧化还原过程的研究

VII. 亚铁的存在形态*

保学明 刘志光 吴 洵 于天仁

(中国科学院土壤研究所)

水稻土在渍水时,含有大量的亚铁;在较为强烈的还原条件下,可以达每百克土中四、五百毫克^[1,2]。这样大量的亚铁的存在,应该具有一定的土壤学意义。概括现在的一般概念,可以大致将渍水土壤中的亚铁区分为水溶态、代换态、络合态(与土壤固相部分结合)和沉淀态等数类。但是关于各种形态亚铁的绝对数量、它们之间的比例关系及其影响因素等,都还是不清楚的问题。关于水溶态亚铁,已经积累了一些资料^[3]。渍水土壤中代换态亚铁的存在似乎是可以肯定的^[4,5,6],但是除了 Mandal^[6] 的一篇报导以外,其他的少数材料或者由于提取剂的 pH 较低,或者由于没有将水溶态亚铁量除去,所以其可靠性值得怀疑。关于与土壤固相结合的络合态亚铁,由于测定方法的限制,更是还没有触及到的问题。

本工作的目的,是系统地区分水稻土中各种形态的亚铁,并阐明其影响因素,特别注意于各种形态的亚铁之间的平衡关系。

一、测定方法

在提取水溶态亚铁时,土壤与水的比例是 1:20,平衡 5 分钟后,用离心法分离。代换态亚铁用 2N 氯化钡-醋酸钡缓冲液提取。根据条件试验,提取液的 pH 值对代换态亚铁的提出量影响很大,所以我们把缓冲液的 pH 值控制在 7.0。所提出的铁量减去水溶态铁量,即为代换态亚铁。络合态亚铁是用含 α - α' 联吡啶的氯化钡-醋酸钡缓冲液提取的^[7]。另取一份土壤,用 pH 3.0 的 2N 氯化钡和醋酸钡缓冲液提取,测定其亚铁总量,减去上述三种形态的铁量,即为沉淀态亚铁量。亚铁的测定系在溶液中加入盐酸羟胺,用 α - α' 联吡啶法比色。

二、各种形态的亚铁的数量及其影响因素

取五种不同性质的土壤,分别加入不同量的紫云英干粉,渍水,在室温下放置一个月使基本上达到分解平衡,然后测定各种形态的亚铁,结果列于表 1。

(一) 水溶态亚铁

可以看出,未加易分解的有机质的土壤,其水溶态亚铁的数量很低,均在每百克土 1 毫克以下,这与前人的结果^[8,9,10]相似。在加有机质的处理中,水溶态亚铁剧烈升高,这除

* 褚金梅同志参加部分工作。

了与土壤 pH 的降低有一定关系(見下节)以外,主要应该是由于还原条件的增强和水溶性亚铁络合物的形成所致^[8,9,11,12]; 我們的初步材料,也証实了水溶态亚铁络合物的存在。在同一个处理中,水溶态亚铁的数量也随有机质分解过程中氧化还原条件的变化而变化,例如对于江苏里下河地区发育于湖积物的中性溷田型水稻土,在氧化还原电位为 48 毫伏时,水溶态亚铁为每百克土 0.21 毫克,而在电位为 -70 毫伏时,則增加到 0.48 毫克; 紅壤性水稻土也得到类似的结果。水溶态亚铁在亚铁总量中所占的比率,在不加有机质时为 1% 以下,而在加入有机质后,可以高达 25%。

表 1 漬水条件下土壤中各种形态亚铁的含量

土 壤	有机质* 加入量 (%)	pH	Eh (毫伏)	亚铁量(毫克/100克土)					亚铁的分配(%)			
				水溶态	代換态	絡合态	沉淀态	总 量	水溶态	代換态	絡合态	沉淀态
黄棕壤性水稻土 (馬肝土)	0	6.29	274	0.02	0.22	20.1	35.6	55.9	0.04	0.4	36.0	63.7
	1	6.20	263	0.41	5.23	31.1	61.3	98.0	0.42	5.3	31.7	62.6
	3	5.98	241	1.11	15.8	31.2	64.8	112.9	0.98	14.0	27.6	57.4
黄 棕 壤 (下蜀系)	0	7.50	260	痕迹	0.57	8.0	28.4	37.0	—	1.5	21.6	76.8
	1	6.10	225	0.19	1.70	22.3	70.3	94.5	0.20	1.8	23.6	74.4
	3	5.65	216	9.58	7.59	25.7	69.0	111.9	8.76	6.8	22.3	61.7
	5	5.55	192	22.2	35.9	31.9	78.6	168.6	13.2	21.3	18.9	46.6
紅壤性水稻土	0	5.54	381	0.15	0.08	3.52	11.4	15.2	1.00	0.5	23.2	75.0
	1	5.24	170	11.1	3.00	—	—	43.3	25.6	6.9	—	—
	3	4.95	-116	14.7	6.30	—	—	124.9	11.8	5.0	—	—
紅 壤 (第四紀)	0	5.80	287	0.76	43.3	60.9	89.8	194.8	0.39	22.2	31.3	46.1
	1	5.58	165	44.3	65.0	95.1	86.6	291.0	15.2	22.3	32.7	29.8
	3	5.12	137	91.9	127.9	151.8	78.8	450.4	20.4	28.4	33.7	17.5
中性溷田型 水稻土	0	7.30	48	0.21	6.12	68.7	368.3	443.3	0.05	1.4	15.5	83.1

* 紫云英干粉

(二) 代換态亚铁

代換态亚铁的情况与水溶态者相似,在土壤不加有机质时,数量很少,并随所加有机质数量的增多而增加(表 1)。紅壤無論加入有机质与否,漬水后代換态亚铁的数量均多,其原因尚不清楚。在同一个处理中,代換态亚铁的数量似乎也随还原条件的加强而增高,例如中性溷田型水稻土在氧化还原电位为 48 和 12 毫伏时,代換态亚铁分别为 6.12 和 8.15 毫克,而紅壤性水稻土在电位为 381 和 258 毫伏时,則分别为 0.08 和 0.32 毫克。代換态亚铁在亚铁总量中所占的比率,在土壤不加有机质时約为 0.5—1.5% (紅壤除外),而在加有机质后,可以高达 21%。

在影响代換态亚铁数量的因素中,除了 pH (見下节) 和氧化还原状况以外,土壤的阳离子代換量也应该是一个重要的方面。因为在其他条件相同时,土壤的代換量愈大,則应该愈有利于代換态亚铁的形成。表 2 中的試驗结果証实了这一点。試驗时取两种土壤,分別用不同比例的石英砂“稀釋”,以使固相的阳离子代換量相应地降低,然后加入一定量的亚铁(FeCl_2 溶液),平衡后測代換态亚铁。可以看出,随着土壤阳离子代換量的降低,代換态亚铁的数量也有規律地(接近于成比例地)降低。还可以看出,对于黄棕壤性水稻土,

代換态亚鉄在亚鉄总量中所占的比率較相应的紅壤性水稻土高得多, 这至少部分地与其阳离子代換量較高 (21 毫当量) 有关; 联系到表 1 中的材料进行考虑时, 可以想到中性瀆田型水稻土虽然 pH 較高 (7.30), 但代換态亚鉄量却較其他两种水稻土为多, 也可能与其阳离子代換量較高有一定关系。

表 2 代換态亚鉄量和土壤阳离子代換量的关系

土 壤	阳离子代換量 (毫当量/100克土)	土壤与石 英砂比例	加入亚鉄量 (毫克/100克土)	代換态亚鉄		测出亚鉄总量 (毫克/100克土)
				(毫克/100克土)	占亚鉄总量(%)	
黄棕壤性水稻土 (馬肝土)	21.0	1:0	0	0.02	0.2	11.9
		1:0	200	67.5	38.6	175
		1:1	200	53.5	32.4	165
		1:3	200	23.9	20.1	119
紅壤性水稻土 (紅砂岩风化物)	7.36	1:0	150	23.3	19.4	120
		1:1	150	15.6	11.6	134
		1:3	150	8.4	5.0	168

发生了这样的问题: 对于未加有机质的土壤, 代換态亚鉄的绝对数量和亚鉄总量中所占的比率都很小; 考虑到亚鉄离子与胶体固相的较强的结合能, 这种现象似乎难于理解。由此似乎应该设想, 在代換态亚鉄与沉淀态亚鉄之間, 有一种平衡关系, 土壤体系中的 OH^- 和 S^{2-} 离子愈多, 则愈不利于代換态亚鉄的存在。在还原性的土壤中, pH 一般都在 6 以上, 而且总是存在着一定数量的 S^{2-} 离子, 这或者就是一般水稻土中代換态亚鉄量相当少的主要原因。为了验证这一点, 取两种已瀆水的土壤, 用过氧化氢将硫化物氧化为硫酸盐, 再用蒸馏水洗去硫酸盐, 加 1% 葡萄糖保持二星期使成还原状态, 分别加入不同量的 Na_2S , 用盐酸调节 pH 到 7.0 ± 0.1 , 使达平衡后测代換态亚鉄, 结果列于表 3。

可以看出, 当土壤中沒有 S^{2-} 离子时, 即使 pH 为 7.0, 代換态亚鉄也可以达每百克土 51—73 毫克, 即 1.8—2.6 毫当量。但是随着 S^{2-} 量的增加, 代換态亚鉄量有规律地降低。这种降低量虽然与加入的 S^{2-} 量不成化学当量关系, 但是仍然可以定性地说明, 瀆水土壤中硫化物的存在, 是代換态亚鉄数量不多的重要原因之一。由于硫酸盐的还原需要较强的还原条件, 所以可以设想, 在土壤瀆水的初期, 当在某一阶段中硫化物的形成速度追随

表 3 硫化物对代換态亚鉄量的影响

土 壤	亚鉄总量 (毫克/100克土)	加入 Na_2S 量 (毫克分子/100克土)	代換态亚鉄	
			(毫克/100克土)	占亚鉄总量(%)
紅壤(第四紀粘土)	195	0	50.9	26.1
		10	18.7	9.6
		20	5.8	3.0
		30	1.9	1.0
中性瀆田型水稻土	348	0	72.9	21.0
		10	50.3	14.5
		20	20.4	5.9
		30	12.1	3.5

不上亚铁的形成速度时,可能有较多的代换态亚铁存在。

(三) 络合态亚铁

土壤在加入有机质后,络合态亚铁的数量也增多;但是它的增加程度不象水溶态或代换态那样剧烈,而且有机质加入量对它的影响也相对较小(表 1)。当比较络合态亚铁在亚铁总量中所占的比率时,更可以清楚地看到这种差异的不显著情况,而且各种土壤之间的差异也较小,最高者为 36%,最低者为 16%。这大概是由于络合态铁量主要是土壤固相络合剂数量的函数^[7],而紫云英分解后留给土壤固相的络合剂不多,因而对络合态亚铁数量的影响比较小。

(四) 沉淀态亚铁

沉淀态亚铁在亚铁中占有最大的比重,在土壤不加有机质时,达到亚铁总量的 64—83%。在加入有机质后,这个比率稍有下降,但是其绝对数量一般还是增加的。发育于湖积物的中性漏田型水稻土中沉淀态亚铁的绝对数量和亚铁总量中所占的比重都较大,可能与其硫化物含量较高有关,因为已知这个土壤含有大量的硫化物。

三、各种形态亚铁之间的平衡关系

第二节中的材料表明,在各种形态亚铁之间,有一种平衡关系。这种关系除了受到亚铁总量和土壤组成以及固相特点的影响以外,还应该决定于环境条件。从理论上推想,在这些条件之中, pH 应该具有最重要的意义。因为 pH 控制着沉淀态亚铁和其他各种形态亚铁之间的平衡,而在其他各种形态亚铁之间的平衡关系中,氢离子浓度也起着多方面的作用。

为了验证这一点,取三种以 1:2 的土水比渍水三星期的土壤,用盐酸调至不同的 pH 值,放置平衡后测定澄清液中的水溶态亚铁,另测定土壤固相部分的其他形态的亚铁量,结果列于表 4。

在本试验的条件下, pH 的最低值为 2.9,所以所有处理中土壤高铁发生溶解的可能性都应该很小。由于在调节 pH 后使达平衡的过程中有一部分亚铁可能发生氧化,特别在 pH 较高时,所以在比较各种形态亚铁在亚铁总量中所占的比率时,可以更清楚地说明其平衡关系。

(一) 表 4 的材料表明,随着 pH 的降低,沉淀态亚铁在亚铁总量中所占的比率逐渐降低,这应该是由于无论亚铁是以 FeS 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 的形态存在,其溶解度均随 pH 的降低而增高。三种土壤比较起来,在相同的 pH 时,中性漏田型水稻土中沉淀态亚铁的比率最大,这似乎再一次表明,土壤中的硫化物数量,可以影响各种形态亚铁之间的平衡关系。但是亚铁在形成离子以后,它在各种形态之间的分配情况也在不同程度上受到 pH 的影响。在 pH 3—7 的范围内,络合态亚铁在亚铁总量中所占的比率受 pH 的影响不大(表 4);在其上限(pH 7.0)和下限(pH 2.9)时,比率似乎较小一些,这可能是由于在 pH 较高时 S^{2-} 和 OH^- 离子等与络合剂争夺亚铁离子,而在 pH 较低时,氢、铝离子又与亚铁离子争夺络合剂的活性基所致^[13]。

代换态亚铁在亚铁总量中所占的比率,随 pH 的降低而升高。但是在低于 pH 4 时,比率又有所降低(表 4)。有理由设想,这是由于在 pH 低时大量的氢、铝离子与亚铁离子

表 4 不同 pH 条件下各种形态亚铁的分配

土 壤	pH	亚铁量(毫克/100克土)					亚铁的分配(%)			
		水溶态	代换态	络合态	沉淀态	总 量	水溶态	代换态	络合态	沉淀态
酸性山地 水稻土 (烏沙土)	7.1	0.06	1.52	5.47	29.5	36.5	0.16	4.16	14.6	80.8
	5.9	0.42	3.01	11.9	31.7	47.0	0.89	6.40	25.3	67.5
	5.0	9.86	4.00	13.7	14.3	41.9	23.5	9.60	32.7	34.1
	3.9	13.8	6.25	15.0	4.95	40.0	34.5	15.6	37.5	12.4
	2.9	20.1	5.50	12.5	4.20	42.3	47.5	13.0	29.6	9.9
中性溷田 型水稻土	7.0	1.79	0.31	16.3	115	133	1.35	0.23	12.3	86.4
	6.1	7.71	2.25	21.3	102	133	5.80	1.69	16.0	76.6
	5.1	23.2	9.20	21.6	88.0	142	16.3	6.48	15.2	62.0
	4.0	38.4	33.0	24.0	64.6	160	24.0	20.6	15.0	40.4
	2.9	55.0	42.0	26.0	97.0	220	25.0	19.1	11.8	44.1
紅壤性水 稻 土	7.0	0.12	0.20	3.45	0.73(?)	4.5(?)	2.67	4.44	(76.7)(?)	(16.2)(?)
	6.1	0.72	0.64	5.85	3.39(?)	10.6(?)	6.79	6.04	55.2(?)	32.0(?)
	5.2	1.12	1.58	9.30	8.00	20.0	5.60	7.90	46.5	40.0
	4.0	2.42	1.98	14.2	5.90	24.5	9.88	8.08	58.0	24.1
	3.1	3.03	1.74	17.3	5.43	27.5	11.0	6.33	62.9	19.7

爭夺土壤的代换点所致。

(二) 值得注意的是水溶态亚铁与 pH 的关系, 因为它是亚铁中最活跃的部分, 具有較大的肥力意义。文献上已有不少材料, 从理論上論証了这个问题^[3,14,15], 而且 Rodrigo 和 Pollard^[16] 也注意到在土壤的 pH 降低时, 排水中的亚铁量增多。在本文中, 准备討論两者之間的数量关系, 并且将实測数据与理論值进行对比(图 1)。

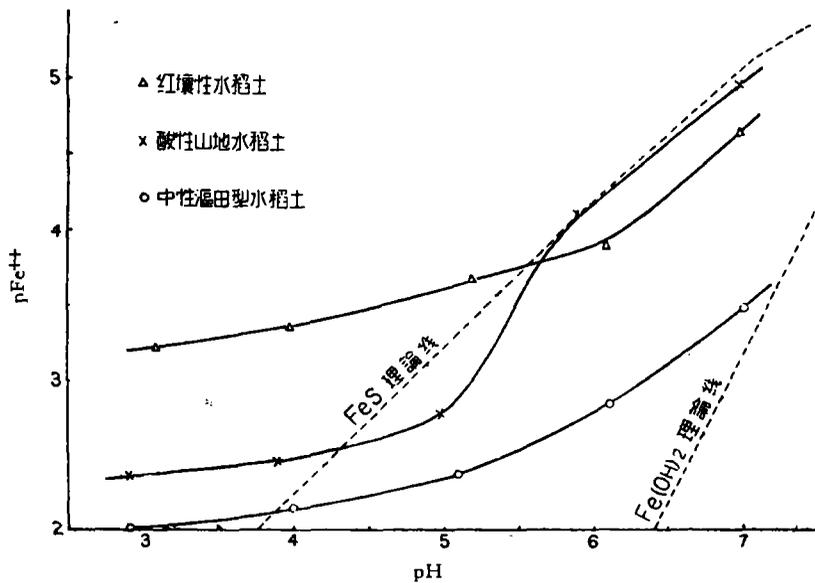


图 1 水稻土中水溶态亚铁与 pH 的关系

根据 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的溶度积关系, pFe^{++} 和 pH 的直线相关可用下式表示:

$$\text{pFe}^{++} = 2\text{pH} - a \quad (1)$$

但是由于文献上关于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的溶度积的材料很不一致,最高者为 7×10^{-13} ,最低者为 2.5×10^{-21} ^[17],即可以差到八个数量级,所以上式中的 a 值很难确定;图 1 及图 2 中所示 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 溶度理论线的 a 值系采用 Ponnampertuma^[3] 的数值 10.8,即假定其溶度积为 6.4×10^{-18} 。无论 a 值的大小如何,有一点是可以肯定的,即如果溶液中亚铁离子的数量是由 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的溶度积所控制,则每改变一个 pH 单位,亚铁浓度(以每升中的克分子数表示)应该改变两个数量级。

FeS 的溶解度与 pH 的关系更为复杂,因为这时又牵涉到 H_2S 的解离平衡。在达到平衡后,应该 $[\text{Fe}^{++}] = [\text{S}^{--}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$ 。可以根据这些解离平衡,推导出下述公式:

$$[\text{Fe}^{++}]^2 = \frac{K_s}{K_1 K_2} (K_1 K_2 + K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2) \quad (2)$$

式中 K_s 为 FeS 的溶度积, K_1 和 K_2 分别为 $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ 和 $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{--}$ 的平衡常数。如果将这些常数值(即 $K_s = 3.7 \times 10^{-19}$, $K_1 = 9.1 \times 10^{-8}$, $K_2 = 1.2 \times 10^{-15}$ ^[3])代入式(2),则可得

$$[\text{Fe}^{++}]^2 = 3.4 \times 10^3 (1.1 \times 10^{-22} + 9.1 \times 10^{-8} [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2) \quad (3)$$

图 1 中的 FeS 理论线系根据式(3)画出。可以看出,在 pH 约 5.5 以下时,式(3)中括号内第一项和第二项可以忽略,因而每改变一个 pH 单位,亚铁离子浓度也应改变一个数量级;但在 pH 更高时,第二项逐渐起作用,而使每改变一个 pH 单位时亚铁浓度的改变逐渐小于一个数量级。

从图 1 的实际材料看,似乎对于土壤中水溶态亚铁浓度与 pH 的关系,可以分为两个 pH 范围来考虑。当 pH 约在 5—5.5 以上时,每改变一个 pH 单位时 pFe^{++} 的相应改变接近于 1,但均较 1 为小(约为 0.7—0.9);在 pH 较低时,斜率更小得多。土壤溶液中的实际亚铁浓度的数量级,介于 FeS 理论值和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 理论值之间。但是在同一 pH 时,各个土壤中的水溶态亚铁量相差很大,其中中性漏田型水稻土中的数量特别多。可以设想,这或者部分地与水溶态亚铁络合物的存在有关。为了尽可能地减少复杂因素,我们又进行了一个模拟试验。试验时取红壤性水稻土,先依次用过氧化氢和次亚硫酸钠将土壤的有机质和游离氧化铁除去,然后在干土中加入标记有 Fe^{59} 的氯化高铁和盐酸羟胺,并加入不同量的 Na_2S ,调节至不同的 pH ,在氩气下放置到平衡,再测水溶液中的亚铁。所得结果示于图 2。

可以看出,模拟试验的结果与图 1 的曲线颇为相似,也可以区分为两个 pH 范围进行考虑。在 pH 约为 5—5.5 以上时, pFe^{++} 和 pH 的关系可以用一经验式表示:

$$\text{pFe}^{++} = 1.47\text{pH} - 4.88 \quad (4)$$

即每改变一个 pH 单位时, pFe^{++} 约改变 0.7 个单位。如果亚铁数量是以活度而不是以浓度表示,这个数值还会稍为增大一些。在本试验的条件下,亚铁和硫化物的比例的改变没有显著地影响到水溶态亚铁的数量。整个曲线的座标位置,与发育于江西山区花岗岩风化物的冲积物上的酸性山地水稻土甚为接近。

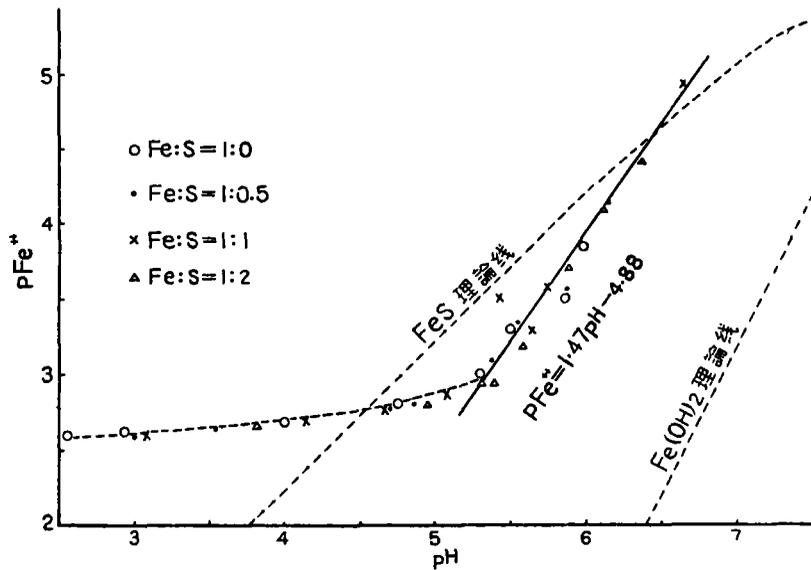


图 2 水溶态亚铁与 pH 的关系(模拟试验)

对于一个复杂的土壤体系,影响水溶态亚铁数量的因素是太多了,因为除了亚铁的有机或无机络合物的形成以外,在水溶态和代换态之间以及和络合态之间,都处于一种平衡状态,而且沉淀态的组成也可以极为不同。因此,实验数据和理论值之间的严格比较是困难的。但是图 1 和图 2 的材料表明,水溶态亚铁的数量与 pH 密切相关,特别在 pH 高于约 5—5.5 时。

表 5 沉淀态亚铁的转化速度

土 壤	平衡时间 (小时)	亚 铁 (毫克/100 克土)				
		水 溶 态	代 换 态	络 合 态	沉 淀 态	总 量
红 壤	1	0.40	0.81	7.50	7.90	16.61
	4	0.32	0.81	9.87	5.32	16.32
	8	0.32	0.51	10.1	5.00	15.93
酸性山地水稻土 (烏砂土)	1	0.08	0.41	1.72	1.80	4.01
	4	0.08	0.41	2.46	1.31	4.26
	8	0.08	0.41	2.48	1.30	4.27

(三) 另一个问题是,各种形态亚铁之间的平衡速度如何? 试验表明,这种转化速度是相当快的(表 5)。试验时先将渍水土壤用含 α - α' 联吡啶的氯化钨缓冲液处理,以除去水溶态、代换态和络合态亚铁,然后在隔绝空气的条件下放置不同时间,再测各种形态的亚铁量。表 5 表明,由沉淀态向水溶态或代换态的转化,在一小时内即达平衡,而络合态亚铁的形成虽然需要一定时间,但在四小时后也基本上达到平衡。Bloomfield^[18] 在研究松叶浸出液与亚铁的络合反应时,也得到类似的结果。可以设想,其他形态亚铁向沉淀态的转化,所需的时间应该更少得多。

四、亚铁的肥力意义

现试根据本文的材料,讨论一下亚铁的可能的肥力意义。

(一) 有相当多的材料表明^[3,19,20], 当土壤中低铁过多时, 水稻的生长受阻。假定水溶态亚铁发生毒害作用的临界浓度为百万分之五十^[3], 则可以设想, 在沒有易分解的有机质的一般排水良好的水稻土中, 当 pH 大约在 6 以上时, 水稻受亚铁离子毒害的可能性似乎不大。但是, 当 pH 约在 5 以下时, 特别在某些土壤中加入大量易分解的有机质的情况下, 水溶态亚铁浓度可以达到百万分之一、两百, 甚至更多。这样大量的亚铁离子, 对水稻发生毒害作用的可能性应该不是很小的。

(二) 辅助试验(表 6)表明, 亚铁离子在离子代换作用方面的表现遵守一般的离子代换规律, 即土壤中亚铁离子的加入可以导致等当量的代换性阳离子的释出(表 6 的材料系按下法测得: 土壤先为钙离子所饱和, 加入不同量 FeSO_4 溶液, 搅拌 15 分钟, 测溶液中亚铁量和钙量, 并进一步用氯化钡缓冲液回收代换态亚铁)。如果联系到表 1 和表 4 的材料来考虑, 在某些情况下, 土壤的代换态亚铁可以高达每百克土壤数十毫克, 即 2—3 毫当量, 这在淋溶强烈的水稻土中对于养分离子的淋失, 应该是一个不容忽视的影响因素。幸而在 pH 6 以上的一般水稻土中, 在沒有大量还原性物质时, 由于代换态亚铁的数量较小, 这方面的影响可能不致很大。

表 6 亚铁离子与钙质土中钙离子的代换作用

土 壤	阳离子 代换量 (毫当量/ 100克土)	加入亚铁量* (对称值)	代入亚铁量 (毫当量/ 100克土)	代出钙量 (毫当量/ 100克土)	代出亚铁量** (回收量) (毫当量/ 100克土)	代入亚铁量 代出钙量(%)	回收量 代入 亚铁量(%)
酸性山地 水稻土 (烏砂土)	8.82	0.25	2.13	2.19	1.93	97	91
		0.50	2.41	3.20	2.20	75	91
		1.00	3.10	3.52	2.55	88	82
		2.00	3.44	3.67	3.03	94	88
		4.00	5.17	5.43	4.96	95	96
紅壤性水 稻土 (第四紀粘土)	9.32	0.25	1.58	1.32	1.11	120	70
		0.50	2.24	2.22	1.61	101	72
		1.00	3.10	2.85	2.41	109	78
		2.00	3.47	3.23	3.10	107	89
		4.00	4.83	4.61	3.90	105	81
紅壤性水 稻土 (紅砂岩 風化物)	7.36	2.5	4.14	4.39	3.00	94	71
		5.0	5.17	5.17	4.30	100	83
		10.0	6.89	6.38	5.00	105	73
		20.0	7.93	6.80	5.14	117	65
平均值						100	81

* 硫酸亚铁

** 用氯化钡-醋酸钡缓冲液提取

(三) 既然 pH 对各种形态亚铁之间的平衡起有决定性影响, 所以在南方的酸性水稻土中, 石灰等碱性物质的施用在抑制过多的水溶态和代换态亚铁方面应该具有一定意义。

我国南方很多冷浸田中施用石灰往往可以得到良好的增产效果，其中减少过多的亚铁离子是否也是原因之一，看来是一个值得进一步研究的问题。当然，在某些水稻土中，由于 pH 过高而可能引起的亚铁缺乏，也是值得注意的问题的另一个方面。

五、摘 要

将水稻土中的亚铁区分为水溶态、代换态、络合态和沉淀态，研究了各种形态亚铁之间的平衡关系及其影响因素。

在不加易分解的有机质的一般水稻土中，水溶态亚铁和代换态亚铁的数量都很小，分别占亚铁总量的 1% 以下和 0.5—1.5%；在加入易分解的有机质后，两者的数量急剧增加，均可达到亚铁总量的 20% 以上。络合态亚铁的变化幅度较小，约占亚铁总量的 16—36%。

代换态亚铁量受到土壤的阳离子代换量、硫化物量和 pH 的影响。一般 pH 愈低，代换态亚铁量愈多；但在低于 pH 4 时，数量又降低。在某些条件下，代换态亚铁可达每百克土中 2—3 毫当量。土壤对亚铁的吸附可以引起等当量的钙离子的释出。

水溶态亚铁量与 pH 密切相关。在 pH 5—5.5 以上时，每改变一个 pH 单位使 pFe^{++} 改变 0.7—0.9 个单位；在 pH 较低时， $pH-pFe^{++}$ 相关线的斜率较小。实测 $pH-pFe^{++}$ 线的位置介于 FeS 和 $Fe(OH)_2$ 的理论线之间。

各种形态亚铁之间的转化速度相当快，一般在四小时内即达平衡。

参 考 文 献

- [1] 于天仁、謝建昌、楊国治：水稻土中决定氧化还原电位的体系问题。科学通报，6 期，205—206 页，1959。
- [2] 刘志光、于天仁：水稻土中氧化还原过程的研究 (V.) 还原性物质的测定。土壤学报，10 卷，1 期，13—28 页，1962。
- [3] F. N. 彭拉姆帕魯馬(刘志光、刘芷宇译)：渍水土壤的化学与水稻生长的关系。24—31 页，科学出版社，1959。
- [4] Ignatieff, V.: Determination and behavior of ferrous iron in soils. *Soil Sci.*, 51:249—265, 1941.
- [5] Вергина, К. В.: К характеристике процессов оглеения почв. Труды Почв. Инст. Докучаева, Том 41, 198—252, 1953.
- [6] Mandal, L. N.: Transformation of iron and manganese in water-logged rice soil. *Soil Sci.*, 91:121—126, 1961.
- [7] 保学明、刘志光、于天仁：水稻土中氧化还原过程的研究 VI. 络合态低铁的测定。土壤学报，12 卷，2 期，1964。
- [8] Olson, R. V.: Iron solubility as affected by pH and free iron oxide content. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 12:153—157, 1947.
- [9] Bloomfield, C.: Some observations on gleying. *J. Soil Sci.*, 1:205—211, 1950.
- [10] Motomura, S.: Effect of organic matters on the formation of ferrous iron in soils. *Soil Sci. and Plant Nutr.*, 8:20—29, 1962.
- [11] Mortimer, C. A.: The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *J. Ecology*, 29:280—329, 1941.
- [12] Bloomfield, C.: Experiments on the mechanism of gley formation. *J. Soil Sci.*, 2:196—211, 1951.
- [13] Lehman, D. S.: Some principles of chelation chemistry. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 27:167—169, 1963.
- [14] Halvarson, H. O. and Starkey, R. L.: Studies on the transformations of iron in nature. 1. Theoretical considerations. *J. Phys. Chem.*, 31:626—631, 1927.
- [15] Eriksson, E.: The physico-chemical behavior of nutrients in soils. *J. Soil Sci.*, 3:238—250, 1952.
- [16] Rodrigo, D. M. and Pollard, A. G.: Chemistry of waterlogged soils. 1. Changes in oxidation-reduction potentials of two soils on submergence; influence of pH and organic matter. *J. Sci. Food Agric.*, 13:43—48, 1962.

- [17] Arden, T. V.: The solubility products of ferrous and ferrosic hydroxides. *J. Chem. Soc.*, 882—885, 1950.
- [18] Bloomfield, C.: A study of podzolization. 1. The mobilization of iron and aluminum by Scots pine needles. *J. Soil Sci.*, 4:5—16, 1953.
- [19] Ponnampetuma, F. N. et al.: Physiological disease of rice attributable to iron toxicity. *Nature*, 175: 265, 1955.
- [20] 于天仁、刘婉兰: 水稻土中氧化还原过程的研究 III. 氧化还原条件对水稻生长的影响。土壤学报, 5 卷, 4 期, 292—304 页, 1957。

STUDIES ON OXIDATION-REDUCTION PROCESSES IN PADDY SOILS

VII. FORMS OF THE FERROUS IRON

BAO HSÜO-MING, LIU CHI-KUANG, WU CHUN AND YÜ TIEN-JEN

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica*)

(SUMMARY)

In the present study, the ferrous iron in paddy soils was classified and determined separately into four forms, namely, water-soluble, exchangeable, complexed and precipitated. Laboratory experiments were also made to elucidate their interrelationships with regard to amount, transformation and factors affecting their equilibrium. It was found that for ordinary paddy soils the water-soluble and exchangeable forms ranged each to less than 1—1.5 per cent of the total ferrous iron, and the percentage was each raised to more than 20 after the addition of easily-decomposable organic matter. The amount of ferrous iron complexed by solid phase fluctuated within 16—36 per cent of the total ferrous iron.

The amount of the exchangeable ferrous iron is influenced by the cation-exchange capacity of the soil, the amount of sulfide present and the prevailing pH. The amount increased with the increasing of soil acidity until pH 4 but decreased thereafter, presumably due to the competition for the exchange site by hydrogen and aluminum ions in the latter case. The adsorption of ferrous iron by soils leads to an equivalent liberation of calcium ions to the liquid phase.

For a given soil, the amount of water-soluble ferrous iron is dependent on the pH value of the medium. It was found that at pH values above 5—5.5 a change of one pH unit resulted in a change of 0.7—0.9 of $p\text{Fe}^{++}$ expressed in moles per liter of the solution, and the slope of the pH- $p\text{Fe}^{++}$ curve smoothed at lower pH. The coordinates of the experimentally determined pH- $p\text{Fe}^{++}$ curves for paddy soils lie between those of the theoretical curves of FeS and $\text{Fe}(\text{OH})_2$. In a model experiment where ferrous iron was in equilibrium with different amount of Na_2S at various pH values under hydrogen gas, an empirical formula of $p\text{Fe}^{++} = 1.47 \text{ pH} - 4.88$ was found.

It was shown that the equilibrium among various forms of ferrous iron was reached rather rapidly.