

水稻土中氧化还原过程的研究

IX. 水溶态亚铁的存在形态

保学明 刘志光 于天仁

(中国科学院南京土壤研究所)

水溶态亚铁是亚铁中最活泼的部分,对一系列的土壤性质和水稻生长具有直接影响。有相当多的材料(彭拉姆帕鲁马, 1955; 于天仁、刘毓兰, 1957)表明,当土壤中亚铁量过多时,可使水稻的生长受阻,并且亚铁的出现可以改变交换性养分离子在固液相之间的平衡(保学明等, 1964)。但是水溶态亚铁的形态甚为复杂,各种形态的亚铁在土壤肥力上的意义也应该不同,因此关于水溶态亚铁的存在形态的研究,具有实际意义。

已经知道,土壤溶液中的铁一部分以络合物的形态存在(Mortensen, 1963)。也有一些材料表明,这种络合态铁有的带负电荷(Mortensen, 1963; Betremieux, 1951; Lutwick, 1954; Wallace, 1956; Кауричев, 1958),有的带正电荷(Кауричев, 1958; Deb, 1949)。但是在这些工作中,都没有将三价铁与亚铁区别开。关于亚铁的存在形态问题,还没有专门的研究材料。

本工作是应用上一工作中所拟订的方法(保学明等, 1978),定量地区分水稻土中水溶态亚铁的各种形态,并进而研究其动态变化和影响因素。

一、各种形态亚铁的数量

为了了解水稻土在渍水条件下各种形态的水溶态亚铁数量,我们在福建省选择了典型地区,在田间直接测定后又将土样装于密闭的瓶中携回室内进行测定。由表1的材料可见,虽经约十天的放置,大部分土样水溶态亚铁量的变化一般不大,其中有的减少,推测是由于氧化所致,有的反而增多,可能是由于有机质的进一步分解。由表中野外的测定结果可见,各种水稻土中水溶态亚铁总量的变异幅度很大,有的低至14ppm,有的高达260—360ppm。亚铁量与土壤类型有关。我们将所测定的土壤分为四组,其中一般水稻土的水溶态亚铁量平均为23ppm,烂泥田平均为46ppm,锈水田由于一般流水不畅,平均为108ppm,反酸田为358ppm。在同一组中,水溶态亚铁量也因土壤条件的不同而异,例如在一般水稻土中,由片岩发育的洪积物水稻土(黄泥田)含亚铁较由河流冲积物发育的水稻土(乌泥田)为多;在烂泥田中,深底田的亚铁量较浅底田为多。由于所测定的土壤的有机质含量一般都较高,所以没有看出有机质量与水溶态亚铁量的明显关系,但是pH的影响则甚为明显,当反酸田由于施用石灰而使pH从2.9升至6.4时,亚铁量急剧减低。

在水溶态亚铁中,离子态亚铁占有较大的比例,多数土壤均占水溶态亚铁总量的70%

表 1 水稻土中各种形态水溶态亚铁的数量

土壤名称	采集地点	水稻生长情况	pH	有机质* (%)	亚铁 ppm(室内测)			亚铁 ppm(野外测)	占亚铁总量 (%)	
					离子态	络合态	总量		离子态	络合态
黄泥田	福建顺昌石溪公社	稻苗生长一般	5.8	3.30	18.7	6.9	25.6	27.6	73	27
黄泥田	福建顺昌石溪公社	生长良好	5.1	2.64	4.3	0	4.3	30	100	0
乌沙田	福建顺昌石溪公社	生长良好	5.9		12.6	3.9	16.5	19.5	76	24
乌泥田	福建顺昌石溪公社	生长最好	6.2		18.1	1.7	19.8	13.5	91	9
冷水田	福建顺昌石溪公社陈康垄	生长良好	5.5		20.5	2.7	23.2	20.5	88	12
浅底烂泥田	福建顺昌石溪公社陈康垄	生长一般	5.7		15.2	6.8	22.0	57	69	31
浅底烂泥田	福建顺昌城关公社亭子垄	稻苗生长一般	6.4	3.84	15.6	7.4	23.0	48.6	68	32
深底烂泥田	福建顺昌城关公社亭子垄	稻苗生长一般	5.0	5.37	29.3	4.6	33.9	75.8	86	14
浅底烂泥田	福建顺昌石溪公社井坑垄	单季晚稻苗正常	6.3	4.70	14.6	2.0	16.6	27.6	88	12
锈水田	福建顺昌石溪公社井坑垄	单季晚稻苗有黄萎	6.7	4.66	44.7	4.6	49.3	42.6	91	9
锈水田	福建顺昌石溪公社下坑垄	早稻植株生长较好	6.3	3.04	97.5	13.5	111.0	105	88	12
锈水田	福建顺昌石溪公社下坑垄	早稻植株生长很好	6.4	5.28	—	—	55.5	69	—	—
中度锈水田	福建顺昌城关公社亭子垄	稻苗生长一般	6.5	4.95	26.7	18.1	44.8	44	60	40
中强度锈水田	福建顺昌城关公社亭子垄	稻苗有局部发黄	6.2	19.7	105	81.7	187	126	56	44
强度锈水田	福建顺昌城关公社塔窝垄	稻苗生长不良	4.9		48.5	9.7	58.2	259	83	17
反酸田	福建连江浦口公社东岱队	植株生长矮而黄	2.9		627	32	659	358	95	5
反酸田(改良过)	福建连江浦口公社东岱队	植株生长良好	6.4		69.4	5.1	74.5	74.9	92	8

* 本所分析室测定。

表 2 水溶态亚铁中各种形态的分配*

土壤	采集地点	处理	亚铁 (ppm)					占亚铁总量 (%)			
			总量	离子态	络合态	络 ⁺	络 ⁻	离子态	络合态	络 ⁺	络 ⁻
中强度锈水田	福建顺昌	原来湿土	184	103	80.9	72.7	9.7	56	44	39	5.3
中度锈水田	福建顺昌		40.3	26.5	13.8	5.5	6.0	66	34	14	15
浅底烂泥田	福建顺昌		20.7	15.0	5.7	2.3	2.2	73	28	11	11
红壤性水稻土	江西进贤	加 5%紫云英培养	98.7	82.9	15.8	8.3	5.4	83	16	8.4	5.9
垆田型水稻土	江苏兴化		93.4	78.0	15.4	15.3	0.4	84	17	16	0.5
白砂土	江西资溪		10.2	8.4	1.8	1.1	0.2	82	18	11	2.0

* 络⁺和络⁻分别代表带正电荷和负电荷的络合态亚铁。

以上(表 1, 2)。络合态亚铁一般占水溶态亚铁总量的 10—30%，但是在有机质丰富的土壤中,例如某些锈水田,可以高达 40%。反酸田中的大量水溶态亚铁主要以离子态存在,络合态者仅占总量的 5%。在络合态亚铁中,带负电荷者一般较少,其浓度在 10ppm 以下,一般不超过亚铁总量的 10%(表 2)。带正电荷的络合态亚铁所占的比例较带负电荷者为高,一般占水溶态亚铁总量的 10—15%,但当络合态亚铁总量较高时,可以高达 40%。

在研究土壤有机质与三价铁的相互作用时,往往发现二者之间的反应是不可逆的。Кауричев 等(1958)发现铁络合物中有一部分与有机质紧密结合者, Bloomfield (1953)证明由松叶浸出液与亚铁所形成的络合物对氧化作用有一定的抵抗能力。发生了这样的问

题: 是否可以应用螯合反应平衡法, 进一步将络合态亚铁区分为弱结合态和强结合态? 也就是说, 是否所有的络合态亚铁都遵守络合反应平衡定律? 比较测定结果表明, 水稻土中的水溶性络合态亚铁都可以由于联二吡啶螯合剂的存在而释放出来。表 3 中的氧化法系将土壤溶液在有 H_2O_2 存在时蒸干, 在电板上轻烧以破坏有机质, 用酸溶解后所测得的总铁量; 平衡法系在溶液中加入联二吡啶放置 48 小时后测定者。如果土壤溶液中有三价铁离子或不能用联二吡啶显色的强结合态亚铁, 则氧化法所得的结果应较平衡法为高。但是表 3 的材料表明, 除个别标本测定误差较大以外, 两种方法所得结果的差异都在比色误差的范围以内, 二者之比平均为 1.03。

表 3 平衡法与氧化法测得的亚铁量的比较*

土 壤 及 处 理**	亚 铁 (ppm)		平衡法/氧化法(%)
	平 衡 法	氧 化 法	
红壤性水稻土加 5% 苕子, 3 月	116	110	105
红壤性水稻土加 5% 萝卜菜, 4 天	16.2	17.3	94
红壤性水稻土加 5% 萝卜菜, 6 天	23.3	23.0	101
乌砂土加 5% 紫云英, 11 天	32.5	33.5	97
沅田型水稻土, 11 天	93.4	87.5	107
红壤加 1% 紫云英	70.1	57.0	123
红壤性水稻土加 3% 苕子, 7 天	130	130	100
红壤性水稻土加 3% 紫云英, 7 天	126	125	101
乌砂土加 5% 紫云英, 3 月	13.8	14.0	99
乌砂土加 5% 苕子, 3 月	14.1	14.4	98
平 均			103

* 氧化法系土壤溶液加 H_2O_2 蒸干后测得的总铁量。

** 天数为培养时间。

由于水稻土情况的复杂性, 难于根据表 1 的材料确定水溶态亚铁量与水稻生长的关系。但是有理由认为, 似乎约 100ppm 是一个临界点, 当水溶态亚铁量超过这个数值时, 水稻的生长可能受阻。关于这个问题, 还需要进行更多工作。

二、各种形态亚铁的动态变化

为了研究在有机质分解过程中各种形态亚铁的动态变化, 取两种水稻土, 分别加入不同的绿肥干粉, 渍水后在不同时间测定亚铁, 结果如表 4 所示。可以看出, 总的趋势是, 开始数日内离子态亚铁量迅速增加, 到约九天后接近于平衡。络合态亚铁则经一最高峰后又逐渐减少。在开始时的两天内, 络合态亚铁占水溶态亚铁量的 30—90%。亚铁总量的变化趋势与离子态亚铁相似。这些结果与过去的设想(于天仁等, 1959)相符合, 即亚铁的形成是由于所产生的有机还原性物质与氧化铁相作用的结果。在最初, 由于亚铁的形成速度追随不上有机还原性物质的形成速度, 所以所出现的少量亚铁大部分用于与有机络合剂相结合。在绿肥分解最旺盛的时期(4—7 天), 络合剂的数量最多。

表 4 土壤中水溶态亚铁的动态变化

土 壤	处 理	培养天数	亚 铁 (ppm)			络合态占总量 (%)
			离 子 态	络 合 态	总 量	
红壤性水稻土	5% 紫云英	2	3.2	4.2	7.4	57
		4	0.1	11.3	11.4	99
		7	9.0	3.4	12.4	27
		9	43.2	9.0	52.2	21
	5% 苕子	2	0.4	14	14.4	97
		4	94	32	126	25
		7	342	62	404	15
		9	628	43	671	6.4
		11	932	13	945	1.4
	5% 萝卜菜	2	2.6	22.1	24.7	90
		4	27.8	17.9	45.7	39
		7	210	37	247	15
		9	510	26	536	4.9
		11	738	8	746	1.1
	乌 砂 土	5% 紫云英	2	8.9	10.3	19.2
7			9.8	3.4	13.2	26
9			10.0	6.9	16.9	41
11			25.5	1.1	26.6	4.1
5% 苕子		2	19.0	7.7	26.7	29
		4	76.5	9.2	85.7	11
		7	138	12	150	8
		9	190	8	198	4
		11	187	3	190	1.6
5% 萝卜菜		2	10.3	50.6	60.9	83
		4	56.0	11.0	67.0	16
		7	92.8	11.2	104	11
		9	151	4.0	155	2.6
		11	178	5.0	183	2.7

三、络合态亚铁的稳定常数

金属离子与土壤有机质所形成的络合物的稳定常数 ($\log k$), 约变动于 2—9 之间 (Schnitzer, 1969; Courpron, 1967), 决定于离子和有机物质的种类、测定方法和测定条件。Schnitzer (1969) 应用离子交换平衡法, 测得亚铁与富里酸的稳定常数在 pH3.5 时为 5.06, 在 pH 5.0 时为 5.77, 似较 Irving-Williams 序中亚铁位置所相应者为大。我们用电位滴定法测定了土壤水浸液与亚铁的络合物的表观平均稳定常数, 其值在 2.4—4.0 之间, 约变化 1.5 个数量级。从表 5 的材料中, 可以看出两个趋势。(一) 萝卜菜分解产物的铁络合物的稳定性似乎较其他两种绿肥的分解产物为小。(二) 在绿肥分解中期, 络合物的

表 5 不同绿肥处理的土壤溶液中络合态亚铁的表现平均稳定常数*

土 壤	培 养 天 数	表现平均稳定常数 (logk)		
		萝 卜 菜	紫 云 英	苕 子
红壤性水稻土	3	2.5	2.8	3.0
	5	2.6	2.8	3.2
	7	3.0	2.8	3.2
	11	2.8	2.6	3.8
	13	2.8	3.0	3.7
	17	2.8	2.8	3.1
	20	2.7	2.7	2.9
	平 均	2.7	2.8	3.3
溇田型水稻土	3	2.5	3.3	
	5	3.2	3.6	
	7	3.2	4.0	
	10	2.7	3.5	
	13	2.7	3.5	
	19	2.6	—	
	25	2.4	3.1	
	平 均	2.8	3.5	

* 土壤溶液预先通过阳离子交换树脂, Fe^{++} 浓度为 0.005M。

稳定性最大。这说明,在绿肥旺盛分解时,不但络合剂的数量较多,而且与亚铁的络合能力也较强。

四、影响络合平衡的因素

在本节中,我们试图根据络合平衡的原理,讨论一下影响亚铁在离子态和络合态之间的分配的一些主要因素。

(一) 络合剂的数量 在含一定量亚铁的溶液中加入不同量的绿肥培养液,络合 2—3 小时后测定两种形态亚铁的数量。结果(表 6)表明,随着络合剂数量的增加,络合态亚铁量增高,相应地离子态亚铁量减少。当溶液中有足量的萝卜菜培养液时,可以有 90% 的亚铁成为络合态。

表 6 络合剂数量对亚铁形态的影响*

络 合 剂 数 量 (毫升)	加入亚铁** (微克)	亚 铁 (微 克)		
		离 子 态	络 合 态	总 量
0.5	50	40	10	50
1	50	23	28	51
2	50	13	39	52
3	50	6	44	50
4	50	5	45	50

* 络合剂为 5% 萝卜菜水培液,溶液总体积为 25 毫升。

** $FeSO_4$ 溶液。

(二) 溶液 pH 有机配位体具有亲和氢离子的能力, 在 pH 较低时, 氢离子可以与金属离子争夺络合物的络合基。以前的工作(保学明等, 1964)已经证明, 在 pH 3 时, 与土壤固相部分相结合的络合态亚铁量较 pH 4 时为少。由于水溶性络合态亚铁的稳定常数不大, 可以预期, 溶液 pH 对络合态亚铁量具有强烈影响。为了验证这一点, 用紫云英培养两天的三种土壤提取液, 稀释并调至不同 pH 后测定两种形态的亚铁量, 发现随着氢离子浓度的增大, 络合态亚铁量减少, 离子态亚铁量增多, 两种形态铁量的对数值与 pH 之间分别成正和负的直线相关(图 1)。这说明, 土壤络合剂与亚铁离子和氢离子之间的反应, 遵守络合平衡定律。

(三) 锰离子的存在 在水稻土中所存在的金属离子中, Ca、Mg 的数量虽多, 但其络合物的稳定性小, 不足以与铁竞争配位体; Cu、Zn 的络合能力虽强, 但其数量很少。还原条件下大量存在的锰离子却有可能与亚铁争夺配位体。我们用 5% 的萝卜菜水培液 2 毫升, 加入一定量的亚铁离子并使络合两小时或直接取土壤加紫云英的培养液, 加入不同量的 $MnSO_4$ 溶液, 加缓冲液使溶液的 pH 在 6.8 左右, 摇动片刻, 放置一小时

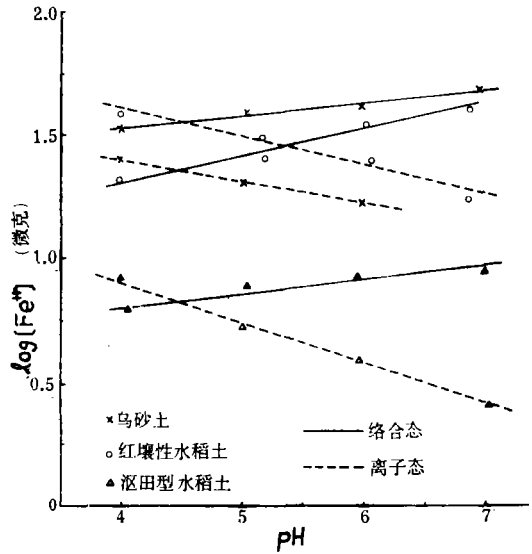


图 1 pH 对离子态和络合态亚铁量的影响
(土壤加 5% 紫云英, 培养二天)

表 7 锰离子对络合态亚铁的竞争

土 壤	加 入 锰 (毫克)	亚 铁(微 克)			代出亚铁/ 1毫克锰 (微克)
		离 子 态	络 合 态	总 量	
红壤性水稻土*	0	50.6	7.9	58.5	0.6 0.4
	10	56.1	2.4	58.5	
	20	58.1	0.4	58.5	
	40	58.7	0	58.7	
沅田型水稻土*	0	26.8	4.7	31.5	0.06
	50	27.4	1.7	29.1	
	100	29.1	0	29.1	
	150	28.6	0	28.6	
萝卜菜培养液**	1	3.0	26.8	29.8	3.0
	10	8.0	21.8	29.8	0.8
	15	11.0	18.3	29.3	0.7
	20	12.5	16.8	29.3	0.6
	25	13.8	14.7	28.5	0.5

* 土壤加 5% 紫云英培养, 取土壤溶液 2 毫升, 定容至 25 毫升。

** 取 5% 萝卜菜培养液 2 毫升, 加入亚铁 30 微克, 定容到 25 毫升。

后测定亚铁量。从表 7 中的结果看出, 锰离子具有与亚铁争夺络合剂的能力。但其争夺程度较氢离子小得多。从绝对值看, 每毫克锰离子仅使络合物中释放出约 0.2—0.8 微克亚铁离子。考虑到一般水稻土中亚铁量为锰离子量的数倍, 所以看来锰离子的竞争是影响亚铁在离子态和络合态之间的分配的一个较次要因素。

通过以上的讨论可见, 土壤有机络合剂的数量及其本性、溶液的 pH 和某些金属离子的存在都会影响亚铁在离子态和络合态之间的分配, 再加上亚铁离子本身的数量也是经常变动的, 所以在研究水溶态亚铁对土壤性质和水稻生长的影响时, 应该从多方面进行考虑。在这些因素中, 有机质(绿肥)的种类、数量及其分解条件对水溶态亚铁的形态及其数量往往起着决定性的影响, 因此即使仅从亚铁在水稻生长上的意义着眼, 控制有机质的分解过程也是农业措施中应该密切注意的重要方面之一。

摘 要

水稻土田间渍水条件下的水溶态亚铁量决定于土壤类型, 其浓度范围为 14—360ppm。在水溶态亚铁中, 络合态者一般占 10—30%, 其中带正电荷者较带负电荷者为多。土壤溶液中的络合态亚铁都可以由于联二吡啶的加入而释放出来。

土壤加有机质渍水后, 开始时离子态亚铁量迅速增加, 以后渐趋平衡, 但络合态铁量则经一最高值后又降低。在开始的两天内, 络合态铁占水溶态亚铁总量的 30—90%。

络合态亚铁的表现平均稳定常数变动于 2.4—4.0, 在绿肥分解中期的数值最大。

氢离子强烈地与亚铁争夺络合剂的配位体。在 pH 与络合态和离子态亚铁量的对数值之间, 分别具有正和负的直线相关。锰离子在一定程度上也与亚铁争夺配位体。

参 考 文 献

- 于天仁、刘响兰, 1957: 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, 第 5 卷 4 期, 292—304 页。
- 于天仁、谢建昌、杨国治, 1959: 水稻土中决定氧化还原电位的体系问题。科学通报, 第 6 期, 205—206 页。
- 保学明、刘志光、吴洵、于天仁, 1964: 水稻土中氧化还原过程的研究 VII. 亚铁的存在形态。土壤学报, 第 12 卷 3 期, 297—306 页。
- 保学明、于天仁, 1978: 水稻土中氧化还原过程的研究 VIII. 水溶态亚铁的区分。土壤学报, 第 15 卷 1 期, 13—22 页。
- 彭拉姆帕鲁马, F. N. (刘志光、刘芷宇译), 1959: 渍水土壤的化学与水稻生长的关系。64—70 页, 科学出版社。
- Betremieux, R., 1951: Etude expérimentale de l'évolution du fer et du manganèse dans les sols. Ann. Agron., 2: 193—295.
- Bloomfield, C., 1953: A study of podzolization. part I. The mobilization of iron and aluminum by Scots pine needles. J. Soil. Sci., 4: 5—16.
- Courpron, C., 1967: Déterminations des constantes de stabilité des complexes organico-métalliques des Sols. Ann. Agron., 18: 628—638.
- Deb, B. C., 1949: The movement and precipitation of iron oxides in podzol soils. J. Soil Sci., 1: 112—122.
- Lutwick, L. E., DeLong, W. A., 1954: Leachates from decomposing leaves: II. Interaction with soil forming materials. Can. J. Agric. Sci., 34: 203—213.
- Mortensen, J. L., 1963: Complexing of metals by soil organic matter. Proc. Soil Sci Soc. Amer.,

27: 179—186.

Schnitzer, N. 1969. Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., **33**: 75—81.

Wallace, A., Shannon, L. M., 1956: Miscellaneous soil and plant chelate studies. In Symposium On The Use of Metal Chelates in Plant Nutrition. pp. 72—80, The National Press, Palo Alto.

Каурячев, И. С., Кулаков, Е. В., Ноздрунова, Е. М., 1958: К вопросу об образовании и миграции железоорганических соединений в почвах. Почвоведение, № 12: 1—8.

STUDIES ON OXIDATION-REDUCTION PROCESSES IN PADDY SOILS

IX. THE FORMS OF WATER-SOLUBLE FERROUS IRON

Pao Hsuen-ming, Liu Chih-kuang and Yü Tien-jen

(Nanking Institute of Soil Science, Academia Sinica)

Summary

It was found that under waterlogged condition the concentration of water-soluble ferrous iron in paddy soils, depending on soil conditions, varied within the range of 14—360 ppm, among which about 10—30 per cent was in the complexed form associated with organic matter. All of the complexed ferrous iron can be chelated by *a-a'* dipyridyl within 48 hours, implying that there would be no tightly-bound iron complex in the water extract. The complexed iron with positive or negative charge accounts for 10—15 per cent or less than 10 per cent of the total ferrous iron respectively.

The amount of ferrous iron complexed by water-soluble organic matter undergoes considerable changes in the course of the decomposition of soil organic matter. After waterlogging, the amount of total ferrous iron increases steadily and then reaches to an approximate constant, whereas that of the complexed iron changes through a maximum but, at the latter stage, decreases again to a small fraction of the total iron. The apparent stability constants of the complex, ranging from 2.4 to 4.0, also show a maximum at the middle stage of decomposition. Thus it appears that the amounts of complexing ligands as well as their affinity with ferrous iron are highest at the stage of intensive decomposition of soil organic matter.

The equilibrium between the metallic ferrous ions and their complexed forms is strongly affected by the pH of the solution. It was found that there was a linear correlation between the pH and the logarithm of the amount of metallic ions or complexed iron. The former decreases with the increase of pH, while the latter increases with the increase of pH. To a certain extent, manganous ions also compete for complexing ligands of organic matter with the ferrous iron.