

中性水稻土中的铁解及其影响

何群 陈家坊

(中国科学院南京土壤研究所)

FERROLYSIS IN NEUTRAL PADDY SOIL AND ITS INFLUENCE

He Qun and Chen Jiafang

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

我们曾发现,苏州地区的某些水稻土的耕层土壤, pH 值可低至 5.0—5.5, 有些土壤的交换性 Ca/Mg 比值亦明显下降^[2,3]。黄棕壤在添加有机物质并淹水培育后,使其交换性镁含量增加和交换性钙含量下降^[4],而试样的 pH 值与交换性钙镁总量之间,出现显著的正相关 ($r = 0.837$, $n = 10$)。从该地区水稻土具有季节性的水旱交替来看,上述土壤异常性质的出现,可能与土壤中发生铁解 (Ferrolysis) 有关,是氧化还原过程影响土壤交换性阳离子组成的一种表现。铁解过程^[6-8]首先要有一个还原条件,能为土壤中离子交换提供足够的 Fe^{2+} 离子,其次要求有氧化条件与之相更迭。由于在田间条件下要验证这一过程是比较困难的,因此,我们采用模拟试验的方法,研究了氧化还原过程对土壤交换性阳离子组成的影响,并初步从理论上阐述某些水稻土中出现的一些异常性质的可能原因。

一、试验方法

(一) 供试土壤为黄棕壤和红壤底土,均制成钙离子饱和。称取若干份,每份 10.00 克,添加不同量有机物料,搅拌均匀,置于筒形漏斗中。在淹水培育 6 个月的过程中,排放 5 次渍水,以模拟田间的渗漏,对 1—8 号试样的渗漏水还做了钙、铁等阳离子的分析。培育前后的处理见表 1,各处理均重复三次。1—8 号试样所得的是还原条件下土壤交换性阳离子的组成,而 11—18 号试样则是还原后又氧化条件下的土壤交换性阳离子组成。

(二) 为了解渗漏与否,在氧化还原过程对交换性阳离子组成有无影响,特设置了检查试验。供试土壤除上述两种之外,补充一个砖红壤,各土样均制成钙离子饱和,并设添加土重 2% 葡萄糖的处理,以不添加的为对照。淹水培育 3 个月之后,分为两组,一组排放渍水,以排除水溶液中部份离子模拟渗漏。另一组则不放水模拟无渗漏条件,而后都令其风干,测定交换性钙离子含量,重复三次。

(三) 上述提取液或渗漏水中的 Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等离子应用等离子光谱测定,交换性酸用碱滴定法测定。部份土样的交换性钙、镁用 EDTA 容量法测定。充 N₂ 淋洗装置,预备试验表明,如

表 1 供试土样的处理

土样编号		添加有机物种类和数量 (土重%)	培育后的处理
黄棕壤	红壤		
1	5	对照	在充 N ₂ 条件下,用无离子水洗至无 Fe ²⁺ 反应,立即用 N KCl 提取交换性阳离子
2	6	葡萄糖 0.5%	
3	7	葡萄糖 2.0%	
4	8	紫云英干粉 2.0%	
11	15	对照	风干后用 N KCl 提取交换性阳离子
12	16	葡萄糖 0.5%	
13	17	葡萄糖 2.0%	
14	18	紫云英干粉 2.0%	

N₂ 的流速为 0.5 升/分时,通 N₂ 5 分钟左右,可使装在筒形漏斗中 100 毫升无离子水或 N KCl 含 O₂ 量由 10.2ppm (15°C) 降至 2ppm 左右,表明充 N₂ 装置是可行的。另外,根据第一个试验在淹水过程中排放 5 次渗漏水,排出的钙量与土壤交换性钙的降低量,计算了 1—8 号试样钙的回收率平均为 94.1% ± 7.5%。说明培育试验的全过程是正常的。

二、试验结果和讨论

从表 2 可见,土壤在嫌气条件下,除对照外,添加有机物的各处理,交换性亚铁含量均明显增加。这是在还原条件下形成大量水溶性亚铁离子,并发生交换反应所致。交换性钙含量则因此相应地下降,其消长程度与添加有机物的种类及数量密切相关。至于交

表 2 还原和氧化土壤的交换性阳离子组成(毫克当量/100 克)

编号	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	H ⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	Ca ²⁺
							饱和度%	饱和度%
1	24.5	0.52	0.11	0.80		0	0.4	94.6
2	17.5	0.64	4.67	1.42	未测	0	19.0	72.6
3	10.8	0.99	5.44	0.62		1.71	27.8	55.2
4	18.6	1.04	1.75	1.18		0	7.8	82.4
5	6.09	0.08	0.06	0.04		2.08	0.7	72.9
6	3.30	0.26	3.17	0.12	未测	1.04	40.2	41.8
7	2.17	0.39	2.17	0.11		2.71	28.7	28.7
8	5.19	0.54	3.00	0.12		1.06	30.3	52.4
11	25.7	0.54	0.03	0.20	0.39	0	0.1	95.5
12	21.9	0.69	0.10	1.58	0.63	1.06	0.4	84.2
13	10.8	0.98	0.30	0.71	0.21	6.64	1.5	55.1
14	20.0	1.05	0.03	1.09	0.14	0	0.1	89.7
15	6.45	0.10	0.04	0.03	0	1.82	0.5	76.4
16	3.56	0.32	0.13	0.11	0	3.65	1.7	45.8
17	2.17	0.54	0.14	0.08	0	4.57	1.9	28.9
18	5.19	0.57	0.05	0.10	0	1.33	0.7	71.7

换性镁的增加以及交换性铝的出现,似非还原过程的直接结果。

从表中还可以看出, 11—18号试样,因风干而发生氧化作用以后,交换性 Fe^{2+} 显著减少,其饱和度仅在 2% 以下。相反地交换性 H^+ 和 Al^{3+} 却有不同程度的增加。供试土壤中的交换性阳离子,只有交换性钙是人为饱和上去的,其他阳离子均是在还原氧化过程中转变的。因此,试比较 1—8号与 11—18号中交换性 Fe^{2+} , Mn^{2+} 以及 Al^{3+} , H^+ 和 Mg^{2+} 因氧化而消长的情况,可以发现交换性 Al^{3+} , H^+ 和 Mg^{2+} 的净增量 (y) 与交换性 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的净减少量 (x) 具有良好的正相关,回归方程式为 $y = 0.8x - 0.5$ ($r = 0.78^*$, $n = 8$),表明土壤经风干后交换性 Al^{3+} 和 H^+ 的发生是与交换性 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的消失相伴随的。

模拟渗漏和不渗漏试验,测得交换性钙的结果表明,添加有机物质之后,由于 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,进入溶液中与 Ca^{2+} 发生交换反应,使交换性钙的含量明显低于对照,而有渗漏处理的土壤交换性钙损失量较无渗漏处理大得多(表 3),表明土壤不具渗漏性时将抑制铁解的进行。

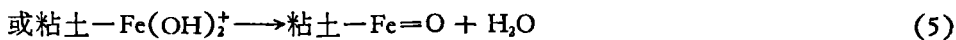
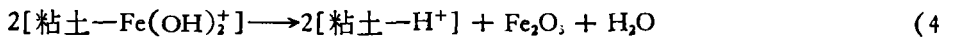
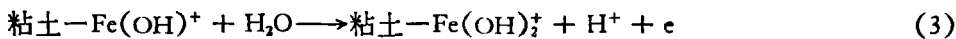
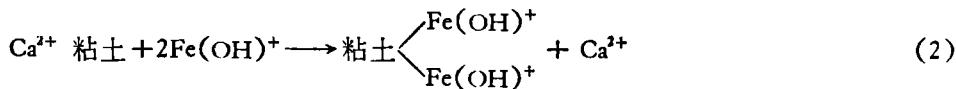
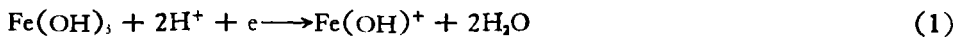
从试验的处理条件和表 2 所示的结果,可以设想本试验中供试土壤经历了许多过

表 3 渗漏对交换性钙的影响

样 本	添加葡萄糖 (土重%)	Ca (毫克当量/100 克)		损失率*(%)	
		渗漏	不渗漏	渗漏	不渗漏
黄棕壤	空白	18.53	21.25	44.3	8.6
	2.0	10.33	19.43		
红 壤	空白	3.63	5.55	46.3	13.9
	2.0	1.95	4.78		
砖红壤	空白	2.30	2.65	84.8	21.5
	2.0	0.35	2.08		

* 损失率为对照与加糖试样含交换性钙量的差值占对照的交换性钙含量的百分数

程。首先是固相中高铁部份被还原为 Fe^{2+} 而进入液相,随即与固相上吸附的交换性 Ca^{2+} 发生交换反应,出现交换性低铁。随着土壤的风干,吸附性低铁就可能发生羟基化和氧化为高铁,最终即脱离土壤胶粒表面而沉淀,空出来的吸附点则为 H^+ 所占。总之,当土壤在淹水还原和风干氧化的交替情况下,发生了交换性 Fe^{2+} 的出现又复消失的现象就是铁解。如用化学式表示,则如(1)至(5)式所示。



(1)和(2)式分别表示还原作用和离子交换反应,这是众所周知的,(3)式^[4]则同时含有氧

化和羟基化的作用,(4)式^[9]则示铁解后可能形成交换性氢,在特定条件下土壤风干过程也可能使交换性铁为土壤粘粒所固定。而连贯发生土壤胶体表面 H—M 离子互换反应^[5,10],使本来不含交换性 Al^{3+} 的土壤变为含有显著的交换性 Al^{3+} 或有时形成交换性镁。本试验中供试土样出现的交换性 Al^{3+} 或 Mg^{2+} ,就意味着粘土矿物受到损伤或破坏。

其次,铁解的发生还要求土壤具有适量的渗漏性^[6-8],如果土壤渗漏性过强,则(1)式所示还原作用的产物 Fe^{2+} 将大量排出,使(2)式的交换反应不能进行或进行缓慢,若土壤不具有渗漏性,(1)式所示的 Fe^{2+} 不遭淋失,但土壤溶液不能更新,(2)式反应会很快平衡,形成少量的交换性铁。同时进入液相的 Ca^{2+} 仍将保留,而使 Ca^{2+} 与(4)式中形成的 H—粘土发生交换反应或促使(2)式的可逆,减缓了 H—M 的互相反应甚或抑制了铁解。第三上述所讨论的可以用来解释表 2 中 11—18 号土壤中出现交换性铝离子,但还不能解释表 2 中 3 和 5—8 号土壤中出现交换性铝离子。因此,还原条件下产生交换性 Fe^{2+} 和 Ca^{2+} 的水解也是很可能的。当然,交换性 H^+ 是不稳定的,也会很快发生 H^+ — Al^{3+} 或 H^+ — Mg^{2+} 离子的互换反应^[9]。此外,表 2 所示 1—8 号试样以及表 3 中三个土壤(图中用×表示)在还原条件下所含交换性 Fe^{2+} 饱和度(y)与交换性 Ca^{2+} (x)具有显著的负相关(图 1)。可以看到 b 值为 -0.58,说明交换性 Ca 的降低,并不完全是发生

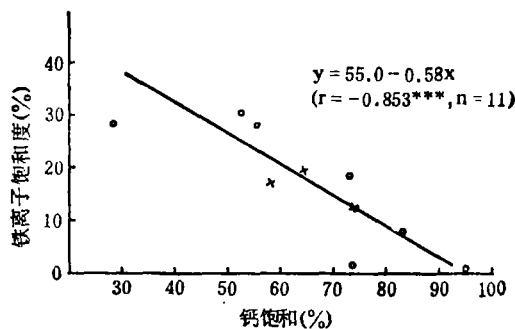


图 1 还原条件下土壤交换性钙和低铁饱和度的关系

Fe^{2+} 与 Ca^{2+} 交换的结果。土壤胶体具有弱电解质的特性,交换性 Ca^{2+} 也同交换性 Fe^{2+} 一样而发生水解。

三、结 语

根据上述的讨论,可以初步认为,在水稻土的形成过程中具有发生铁解和交换性阳离子水解的条件和可能性,其速度则受土壤中盐基是否丰富或复盐过程的快慢所影响。就苏南地区目前的耕作方式和施肥制度来看,出现某些水稻土变酸,交换性钙镁比值下降的现象,除与淋溶过程有关之外,看来与上述的铁解和水解过程也有密切的关系。由于在自然条件下这些过程进行缓慢,尽管向来被认为是中性水稻土的地区;有的田块也会变成酸性,但目前还没有达到直接影响作物生长的程度。然而,采取措施以保持土壤交换性盐基的平衡,如施用一些碱性肥料和石灰,防止土壤变酸和保护土壤粘土矿物是值得注意的问题。

参 考 文 献

- [1] 陈家坊、何群、许祖诒, 1980: 土壤透水性对土壤化学性质影响的初步研究。土壤, 第5期, 169—174页。
- [2] 陈家坊、邵宗臣, 1979: 苏南地区水稻土的交换性盐基状况。土壤, 第6期, 215—219页。
- [3] 陈家坊、武玫玲、何群、刘彬, 1975: 苏州平田地区水稻土发僵问题的探讨。土壤, 第6期, 281—291页。
- [4] 川口桂三郎·川地武, 1969: 湛水土壤の乾燥による交換性カチオン組成の変化。湛水土壤中のカチオン交換反応について(第2報), 日本土壤肥料雑誌, 40卷5号, 177—183页。
- [5] Barshad, I. and Foscolos, A. E., 1970: Factors affection the rate of interchange reaction of adsorbed H^+ on the 2:1 clay minerals Soil Sic., 110: 52—60.
- [6] Brinkman, R., 1969: Ferrollysis, A Hydromorphic soil forming process. Geoderma, 3: 199—206.
- [7] Brinkman, R., 1979: A clay transformation: aspects of equilibrium and kinetics, in "soil chemistry B. physico-chemical models" (Ed by G. H. bolt), pp. 433—457, Elsevier Sci. pub. Comp
- [8] Brinkman, R., 1976: Clay mineral decomposition, in "Encyclopedis of Earth Science, seres, Vol. 12" (Ed. By Fairbrdge, R. H. and Fimkl. C. W.) pp. 71—76. Dowden, Hutchom Son and Ross, Inc, 1979.
- [9] Dion, H. G., 1944: Iron oxides removal from clays and its inflnence on base exchange properties and X-ray diffraction patterns of the clays. Soil Sci., 58: 401—424.
- [10] Shainberg, I., 1973: Rate and mechanism Na-montmorillonite hydrolysis in suspensions Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 37: 689—694.

中国科学院院刊一九八六年二月创刊号

要 目

开拓新的科学技术发展的黄金时代——代发刊词	卢嘉锡
对我院今后工作的几点看法	严东生
新型材料与材料科学	师昌绪
凝聚态物理	王鼎盛等
生物工程的现状、趋势及发展对策	吴志纯
重组 DNA 争论对美国生物技术政策的影响	张树人
植物生物技术与我国农业的发展	朱至清
关于我院与地方的科技合作问题	周成奎等
分院在加强与地方横向联系中的作用	吴英熙
中国科学院简介	方新等
首批对外开放的研究所和实验室	
中国科学院近十年的国际科学交流	
对于《实验的数学处理》一书的评介	霍安祥

本刊由科学出版社出版发行。季刊, 每期定价 1.48 元, 可整订、破订、补订。汇款寄至北京朝内大街 137 号科学出版社发行处; 中国工商银行东四分理处, 帐号: 4601184