

# 应用穆斯堡尔 (Mössbauer) 谱学方法研究 $Fe^{+++}$ , $Fe^{++}$ 与胡敏酸结合的性质

邢光熹 张汉辉 韩勇

(中国科学院南京土壤研究所)

## 摘 要

本文应用穆斯堡尔谱学方法,研究了在不同 pH 条件下  $Fe^{+++}$ ,  $Fe^{++}$  与胡敏酸结合的性质。

计算机拟合的 pH3.0  $^{57}Fe$ -胡敏酸络合物泥浆的穆斯堡尔谱和参数表明,三对四极双峰(图1, AA', BB', CC')是合理的。在 pH3.0  $Fe^{+++}$  以高自旋态存在,它和胡敏酸的结合多于一种环境类型。在 pH1.0 的  $^{57}Fe$ -胡敏酸络合物中,观察到了  $Fe^{+++}$  的穆斯堡尔谱信号,但没有  $Fe^{++}$  的信号,在这个样品离心分离出的液体部分检测到了加入量的 59.7% 的铁,表明在 pH1.0 时相当数量的  $Fe^{+++}$  被胡敏酸还原成  $Fe^{++}$ ,  $Fe^{++}$  并不与胡敏酸牢固结合。

在 30 伏电析过的  $^{57}Fe$ -胡敏酸络合物样品中 (pH2.8) 出现了  $Fe^{+++}$ ,  $Fe^{++}$  的穆斯堡尔谱,这一结果指示出,在电析过程中由于  $^{57}Fe^{+++}$ -胡敏酸络合物悬浮液 pH 的降低,一部分  $Fe^{+++}$  还原成  $Fe^{++}$ , 在 pH2.8 相当数量的  $Fe^{++}$  与胡敏酸牢固结合。

根据在 80K 记录的穆斯堡尔谱,在 pH1—3 的范围出现了磁有序成份,但在室温记录的穆斯堡尔谱没有磁分裂。

金属离子尤其是过渡金属离子与胡敏酸、富里酸形成稳定络合物的研究已经有很多报导,但金属离子与胡敏酸物质结合的性质以及金属离子所处的环境对这种结合性质的影响,相对地研究得比较少。穆斯堡尔谱学方法,电子自旋共振 (ESR) 谱学方法,红外光谱以及化学方法相配合,为进行这方面的研究工作提供了有效工具。其中穆斯堡尔谱学方法是研究这类问题的最有效方法之一。1970 年 Hansen 和 Mosback<sup>[1]</sup> 首次应用穆斯堡尔谱学方法,研究了  $Fe^{+++}$  和富里酸结合的性质并提出了  $Fe^{+++}$ -FA (富里酸) 络合物是一种三核结构—— $[Fe_3^{+++}(RCOO)_6(OH)_2] \cdot XnH_2O$  的构想,他还对这种三核结构的模式进行了进一步的解释:富里酸和一个三聚阳离子形成了三核络合物,两个羧基团桥架于等边三角形的每一边,三角形的顶点是金属阳离子 ( $Fe^{+++}$ ),三角形的中心是氧原子。这一推断,虽然引起了有关学者的兴趣,但终因土壤腐殖质是非均质的,组成结构又相当复杂,所以至今这方面的研究报告仍然为数不多<sup>[1-3,5-8]</sup>。在这些研究者中,例如 Lakatos 等人<sup>[6]</sup>, Goodman 和 Cheshire<sup>[3]</sup>, Senesi<sup>[7]</sup> 等都共同提到一个重要问题,即不论自然存在的或人工制备的  $Fe$ -胡敏酸、富里酸络合物的供试样品,一般都含有较高的灰份,相应地也含有较高的铁。而存在于胡敏酸中的少量含铁矿物也可以给出相应的穆斯堡尔参数。因此,仅仅根据所观察到的穆斯堡尔参数,很难确定是否真正来自和胡敏酸物

质结合的铁。所以, Lakatos 等人<sup>[6]</sup>以及 Goodman 和 Cheshire<sup>[3]</sup> 用经过特别纯化处理的低灰份胡敏酸掺入少量高丰度的  $^{57}Fe$ , 制备了  $^{57}Fe$ -胡敏酸络合物作为试验材料, 证明了  $Fe^{+++}$  和胡敏酸结合多于一个环境类型, 是一种多核络合物。关于水合  $Fe^{++}$  与胡敏酸的结合性质, 一般认为是离子结合或物理性吸附。Lakatos 等人<sup>[6]</sup>通过它们的穆斯堡尔谱研究得出了新的结论, 在水合样品中, 络合物的中心离子  $Fe^{++}$  以其第一配位圈与羧基和酚基或醇羟基团以及氮原子配位; 中心离子的第一配位圈并不完全饱和, 配位的水分子也可结合到残余的配位点上。

我们参考 Lakatos 等人<sup>[9]</sup>及 Goodman 和 Cheshire<sup>[3]</sup> 的方法, 在经过纯化的胡敏酸中加入丰度为 91.8% 的  $^{57}Fe$ , 制备了  $^{57}Fe$ -胡敏酸络合物, 在不同 pH 条件下应用穆斯堡尔谱学方法研究了  $Fe^{+++}$ ,  $Fe^{++}$  与胡敏酸结合的性质。

## 一、材料和方法

### (一) 胡敏酸的提取分离和纯化

供试土壤为江苏里下河地区的沭田型土壤, 即深度潜育性水稻土。土壤样品采自 0—20 厘米, 风干, 通过 2 毫米筛孔。

在 1 公斤土壤中加入 10 升 0.1N NaOH 提取, 用 0.5N HCl 调至 pH2.5, 使胡敏酸沉淀分离出来, 移至玻璃纸袋内在蒸馏水中渗析, 然后进行电渗析。经过电析过的胡敏酸在 40°C 干燥, 在玛瑙研钵中磨细, 贮存在干燥器中供进一步纯化用。

取上述经过电析的胡敏酸参照 Lakatos<sup>[11]</sup> 方法进行纯化处理。称取 5 克电析过的胡敏酸, 用 0.5% NaOH 溶解, 制备成 1% 的胡敏酸溶液, 调节 pH 至 6.0。按灰分含量 3% 估算, 加入过量的 0.1 M EDTA 溶液, 振荡 48 小时。振荡后的溶液以每小时 500 毫升的速率通过阴离子交换柱(我们用的是 717 强碱性阴离子交换树脂和 Lakatos 所用的 Amberlite IRA-400 为同一型号)。因为  $Fe$ -EDTA 和过量的 EDTA 均带负电荷, 当它们经过阴离子交换树脂时,  $Fe$ -EDTA 和 EDTA 被吸附在阴离子交换柱上。按照 Lakatos 方法, 是将通过阴离子交换柱的胡敏酸溶液再通过强酸性阳离子交换柱 (Amberlite IR-120) 以除去非络合态的碱金属离子, 在 pH2.7 收集无金属离子的胡敏酸溶液。但我们发现, 流出物的 pH 很难控制, 土壤胡敏酸极易凝聚在阳离子交换柱上, 因此, 我们未采取通过阳离子交换柱的方法, 而采取电析方法, 因为未络合的碱金属离子是容易地通过电析除去的。当金属-胡敏酸络合物通过阴离子交换柱后, 用重蒸馏过的 HCl, 调至 pH2.0, 使胡敏酸重新沉淀, 将沉淀出的胡敏酸电析至无氯离子, 在 40°C 干燥, 磨细, 供制备  $^{57}Fe$ -胡敏酸络合物用。

从只经电渗析处理和经过修改的 Lakatos 方法纯化处理的同种胡敏酸样品灰分及含铁量的比较(表 1)可以看出, 修改的 Lakatos 方法达到了很好的纯化效果。

表 1 纯化和未纯化的胡敏酸样品中灰分及含铁量比较

Table 1 The ash and iron contents in samples of purified and non-purified humic acid

样 品 Sample	纯 化 处 理 Purified HA	未经纯化处理 Non-purified HA
灰分含量%	0.95	2.60
Fe 含量 (ppm)	89.70	322.30

### (二) $^{57}Fe$ -胡敏酸络合物的制备

$^{57}\text{Fe}$ -胡敏酸络合物的制备是参考 Goodman 和 Cheshire<sup>[3]</sup> 的方法进行的。称取经上述方法纯化处理的低灰分胡敏酸 1 克, 溶解在 50 毫升 0.1M NaOH 溶液中, 用 0.1M HCl 调节至 pH5.0。称取 17.6 毫克  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $^{57}\text{Fe}$  的原子百分数为 91.8%), 以最小量的重蒸馏过的 6M HCl 溶解, 使成  $^{57}\text{FeCl}_2$  形态, 调节 pH 至 4.4, 定容到 50 毫升(每毫升  $^{57}\text{FeCl}_2$  溶液含铁 0.24 毫克)。吸取 20 毫升  $^{57}\text{FeCl}_2$  溶液加入到 pH5.0 的胡敏酸溶液中, 混合溶液定容到 100 毫升。在 He 气氛中放置 24 小时, 供试验用。

另外, 再按上述方法制备一份  $^{57}\text{Fe}$ -胡敏酸络合物, 经过电析(30 伏)处理至无氯离子。电析后的  $^{57}\text{Fe}$ -胡敏酸络合物悬浮液的酸度为 pH2.8, 供试验用。

### (三) 实验方法

试验分两组进行。第一组, 吸取上述未电析的人工制备的  $^{57}\text{Fe}$ -胡敏酸络合物各四份, 每份为 16.6 毫升, 相当于 166 毫克胡敏酸, 含  $^{57}\text{Fe}$  800 微克。因加入的  $^{57}\text{FeCl}_2$  中  $^{57}\text{Fe}$  的丰度为 91.8%, 相当于加入了 32.9 毫克自然铁, 这一数量和 Lakatos<sup>[6]</sup> 的 30 毫克/厘米<sup>3</sup> 的数量相当。

四份溶液中的两份调节至 pH1.0, 另两份调节至 pH3.0, 静置 2 小时, 在 10000 转离心分离并测定了溶液部分的含铁量。残留的  $^{57}\text{Fe}$ -胡敏酸泥浆再分两组, 一组 (pH1.0, pH3.0) 以泥浆状态在 80K 记录了穆斯堡尔谱, 另一组 (pH1.0, pH3.0), 在室温  $\text{P}_2\text{O}_5$  真空干燥后分别在室温和 80K 测量记录了穆斯堡尔谱。

第二组, 将在 30 伏电析至无氯离子, pH2.8 的  $^{57}\text{Fe}$ -胡敏酸悬浮液在 12,000 转离心。取小部分泥浆在 80K 记录穆斯堡尔谱, 大部分  $^{57}\text{Fe}$ -胡敏酸泥浆经室温  $\text{P}_2\text{O}_5$  真空干燥后分别在 80K 和室温记录穆斯堡尔谱。

所用的穆斯堡尔谱仪是用国产电磁振动器和 MS-型控制器以及 FH-451 型 1024 道分析器组装成的等加速穆斯堡尔谱仪。穆斯堡尔谱是在 256 道记录的。放射源为  $^{57}\text{Co}$  (Pd 作衬底),  $^{57}\text{Co}$  的强度为 50 毫居里, 速度标定是用标准的 25 微米厚的  $\alpha$  铁箔进行的。实验数据用最小二乘法, 通过计算机拟合。

文中涉及到的铁的定量分析数据都是用 DCP 等离子体光谱法测定的。

## 二、结果和讨论

第一组试验中, 经离心分离后, pH3.0  $^{57}\text{Fe}$ -胡敏酸泥浆在 80K 记录并经过计算机拟合的穆斯堡尔谱如图 1。

我们分别用一、二、三、四套亚谱进行拟合, 拟合结果表明用三套亚谱是最合理的。三对四极双峰的穆斯堡尔参数分别为: AA',  $\delta=0.38$  毫米/秒,  $\Delta=0.17$  毫米/秒, 11.3%; BB',  $\delta=0.42$  毫米/秒,  $\Delta=0.60$  毫米/秒, 42.6%; CC',  $\delta=0.42$  毫米/秒,  $\Delta=1.06$  毫米/秒, 46%。这些数值和 Hansen 和 Mosbaek<sup>[4]</sup>; Senesi 等人<sup>[7]</sup>; Lakatos 等人<sup>[6]</sup>; Goodman 和 Cheshire<sup>[3]</sup>, Dickson 等人<sup>[2]</sup>的结果相似(表 2)。

从上述穆斯堡尔参数比较表明, 在 pH3.0, 铁是以高价和高自旋态存在, 而且和胡敏酸形成了稳定络合物, 这和分离出的溶液中铁的含量相一致。在 pH3.0, 加入的铁只有 2.75% 进入溶液相, 97.25% 的铁和胡敏酸结合。根据计算机拟合的结果,  $\text{Fe}^{+++}$  和胡敏酸的结合多于一个环境类型。Lakatos 等人<sup>[6]</sup>、Senesi 等人<sup>[7]</sup>、Goodman 和 Cheshire<sup>[3]</sup> 也得到了相似的结论。

我们还在 80 K 和室温分别记录了在室温  $\text{P}_2\text{O}_5$  真空干燥后的固体态 pH 3.0  $^{57}\text{Fe}$ -胡敏酸的穆斯堡尔谱(图 2, 3)。

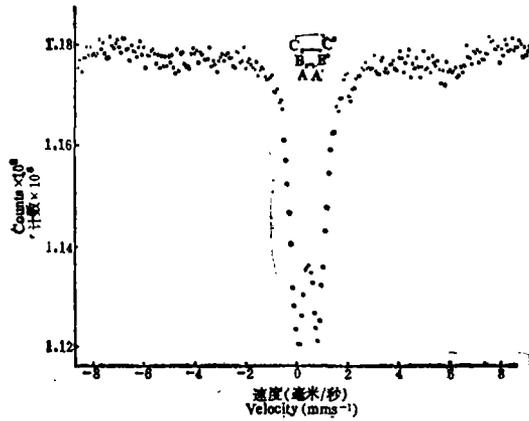


图 1 80K 记录的 pH3  $^{57}Fe$ -胡敏酸泥浆的穆斯堡尔谱

Fig. 1 The Mössbauer spectrum at 80K of the  $^{57}Fe$ -humic acid slurry at pH3.0, fitted to 3 doublets

表 2 不同作者提供的  $Fe^{+++}$  络合物穆斯堡尔参数比较

Table 2 Comparison of Mössbauer parameter of Fe-complexes from various authors

样 品 Samples	温 度 (°C) Temperature	$\delta$ (毫米/秒) $\delta$ (mms <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (毫米/秒) $\Delta$ (mms <sup>-1</sup> )	作 者 Authors
HA I, HA II	室温	0.35±0.01	0.51±0.01	Dickson 等人, 1979
HA I, HA II	R. T.	0.35±0.01	0.51±0.01	Dickson et al., 1979
FA II, 四极 (b)	82K	0.49±0.02	0.65±0.02	Dickson 等人, 1979
FA II, doublet (b)	82K	0.49±0.02	0.65±0.02	Dickson et al., 1979
Fe-HA, pH3, 四极 AA	77K	0.42	0.59	Goodman 和 Cheshire, 1979
Fe-HA, pH3, doublet AA	77K	0.42	0.59	Goodman and Cheshire, 1979
Fe-HA, pH3, 四极 BB	77K	0.43	0.97	Goodman 和 Cheshire, 1979
Fe-HA, pH3, doublet BB	77K	0.43	0.97	Goodman and Cheshire, 1979
Fe-FA	液空	0.37	0.76	Lakatos 等人, 1977
Fe-FA	Liquid air	0.37	0.76	Lakaots et al., 1977
Fe-FA	25°C	0.38	0.80	Hansen 和 Mosback, 1970
Fe-FA	25°C	0.38	0.80	Hansen and Mosback, 1970
HA-2 四极 C	室温	0.40	0.60	Senesi 等人, 1977
HA-2, doublet C	R. T.	0.40	0.60	Senesi et al., 1977

图 2 (pH3.0, 80K) 和图 3 (pH 3.0, 室温) 都表现出在 pH3 与胡敏酸结合的铁是高价形态。在 80 K 记录的穆斯堡尔谱(图 1, 2) 除表征三价铁的四极双峰外, 还出现了磁有序成份。

第一组试验的第二部分, 即离心分离出的 pH1.0 的  $^{57}Fe$ -胡敏酸络合物泥浆或这种泥浆在室温  $P_2O_5$  真空干燥后分别在 80K 和室温记录的穆斯堡尔谱(图 4, 5), 两者都出现了与胡敏酸结合的  $Fe^{+++}$  的信号, 但未观察到  $Fe^{++}$ -胡敏酸络合物存在的证据。从该样品 (pH1.0) 分离出的溶液部分含铁量的测定结果表明, 加入的铁 59.7% 进入了溶液相。这说明, 在 pH1.0, 相当数量的  $Fe^{+++}$  被胡敏酸还原成  $Fe^{++}$ , 但  $Fe^{++}$  绝大部分以离子态存在并不和胡敏酸形成稳定络合物。

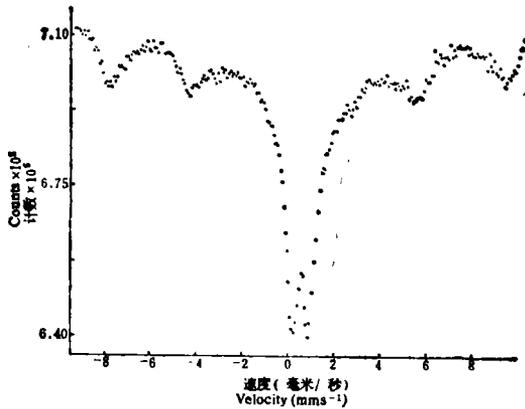


图 2  $P_2O_5$  真空干燥后在 80K 记录的 pH3  $^{57}Fe$ -胡敏酸的穆斯堡尔谱  
 Fig. 2 The Mössbauer spectrum at 80K of the  $^{57}Fe$ -humic acid solid at pH3.0, dried in vacuum over  $P_2O_5$ .

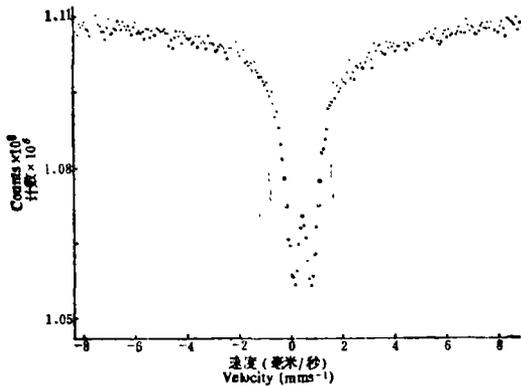


图 3  $P_2O_5$  真空干燥后在室温记录的 pH3  $^{57}Fe$ -胡敏酸的穆斯堡尔谱  
 Fig. 3 The Mössbauer spectrum at ambient temperature of the  $^{57}Fe$ -humic acid solid at pH 3.0, dried in vacuum over  $P_2O_5$ .

为了进一步证明  $Fe^{+++}$  和  $Fe^{++}$  与胡敏酸结合的性质,我们进行了第二组试验,把参照 Goodman 和 Cheshire<sup>[3]</sup> 方法制备的  $^{57}Fe$ -胡敏酸络合物悬浮液在 30V 进行电渗析至无氯离子,渗析后悬浮液的 pH 为 2.8. 分别在 80K 和室温记录了 pH2.8 泥浆样品和室温  $P_2O_5$  真空干燥的固态样品的穆斯堡尔谱如图 6—8。

从图 6—8 的穆斯堡尔谱可以明显地看出,在 pH2.8 除了和胡敏酸结合的  $Fe^{+++}$  以外,还观察到了  $Fe^{++}$  的证据(图 6:  $Fe^{++}$ ,  $\delta = 1.54$  毫米/秒,  $\Delta = 2.67$  毫米/秒;图 7:  $Fe^{++}$ ,  $\delta = 1.26$  毫米/秒,  $\Delta = 2.25$  毫米/秒;图 8:  $Fe^{++}$ ,  $\delta = 1.02$  毫米/秒,  $\Delta = 1.76$  毫米/秒)。这些结果证明,在 pH2.8  $Fe^{+++}$  被部分地还原成  $Fe^{++}$ ,在这一 pH 值,  $Fe^{++}$  与胡敏酸形成稳定络合物。从在 80K 记录的不同状态样品的穆斯堡尔参数可以看出,在  $P_2O_5$  真空干燥的样品(图 7)的四极分裂  $\Delta$  值,明显地小于泥浆态样品(图 6),在  $P_2O_5$  真空干燥的固态样品中残余的水分子虽然仍可占据  $Fe^{++}$  中心离子的第一配位圈,但可以

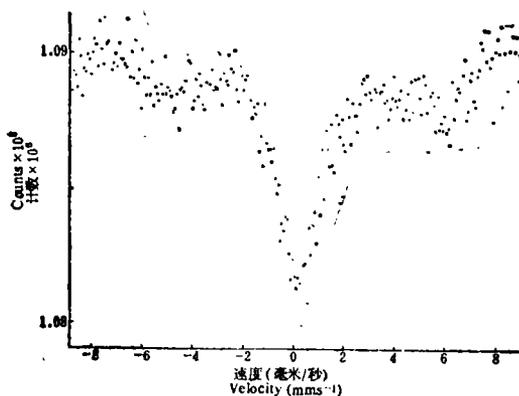


图4 在80K记录的 pH1  $^{57}Fe$ -胡敏酸泥浆的穆斯堡尔谱

Fig. 4 The Mössbauer spectrum at 80K of the  $^{57}Fe$ -humic acid slurry at pH 1.0

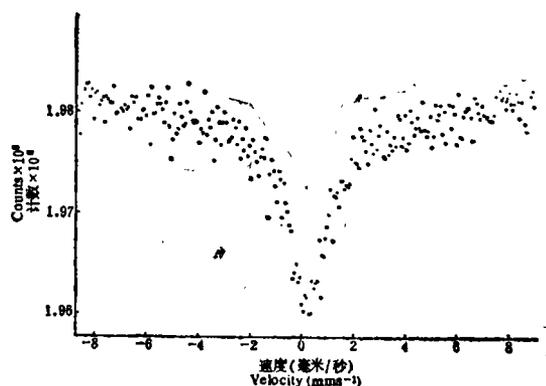


图5  $P_2O_5$  真空干燥后在室温记录的 pH1  $^{57}Fe$ -胡敏酸的穆斯堡尔谱

Fig. 5 The Mössbauer spectrum at ambient temperature of the  $^{57}Fe$ -humic acid solid at pH 1.0, dried in vacuum over  $P_2O_5$ ,

认为,  $Fe^{++}$  的第一配位圈主要地是被胡敏酸的功能团所占据;而在泥浆态样品中则  $Fe^{++}$  的第一配位圈有相当一部分由水分子占据,因为  $Fe^{++}$  和水分子配位可使络合物的八面体畸变加剧,从而使四极分裂  $\Delta$  值增高。

为什么在 pH1.0,  $^{57}Fe$ -胡敏酸悬浮液中加入铁的 59.7% 进入溶液相,同时在 pH1.0 离心分离后的泥浆在固体样品中未发现  $Fe^{++}$  的证据,而在 pH2.8 电析后的样品中发现了  $Fe^{++}$  的证据? Szilagy<sup>[9]</sup> 认为,  $Fe^{+++}$  被胡敏酸制备物还原的数量及还原后  $Fe^{++}$  被胡敏酸固定的数量都取决于 pH, 在 pH1—5 的范围内, pH 越低, 被还原的  $Fe^{+++}$  越多, 同时被胡敏酸结合的  $Fe^{++}$  越少。

在第二组试验中, 在 80 K 记录电析过的 pH2.8  $^{57}Fe$ -胡敏酸泥浆(图 6)和室温  $P_2O_5$  真空干燥后的 pH2.8 固体  $^{57}Fe$ -胡敏酸络合物谱(图 7)也观察到了明显的磁有序成份。

因此有必要进一步讨论  $^{57}Fe$ -胡敏酸泥浆及固体样品中磁有序成份的来源以及无机铁的形态。可以设想, 它的来源不外乎三种可能性: (1) 来自纯化后残留于胡敏酸样品中的 89.7ppm 的铁; (2) 来自混入少量未被 6M HCl 溶解的  $\alpha$ - $^{57}Fe_2O_3$ ; (3) 来自在制备  $^{57}Fe$ -胡敏酸络合物过程中新形成的无机铁化合物。为了证明它的来源及性质, 分别对合成络合物的胡敏酸物质(含铁 89.7ppm)和  $\alpha$ - $^{57}Fe_2O_3$  进行了穆斯堡尔谱研究。胡敏酸物质在 80K 未给出任何穆斯堡尔谱信号, 这表明本试验中在低温条件下(80K)出现的磁有序成份与胡敏酸物质中残余的含铁量无关。 $\alpha$ - $^{57}Fe_2O_3$  在室温时出现了很好的磁分裂, 但在室温测量的由上述两种材料合成的络合物的穆斯堡尔谱中都没有观察到磁分裂(图 3, 5, 8), 只有在低温(80K)才观察到了磁分裂(图 1, 2, 4, 6, 7), 这样, 也就排除了在制备  $^{57}Fe$ -胡敏酸络合物时混入未溶解的  $\alpha$ - $^{57}Fe_2O_3$  的可能性。以上结果说明, 在试验中出现的磁有序成份是合成络合物过程中新形成的一种无机态铁。在 Goodman 和 Cheshire<sup>[3]</sup> 用人工制备的  $^{57}Fe$ -胡敏酸络合物所做的试验中, 当 pH 升至 5.0 时, 也在 77K 记录的穆斯堡尔谱中观察到了磁有序成分, 他们根据这种成份的峰位及相对强度, 认为可能是

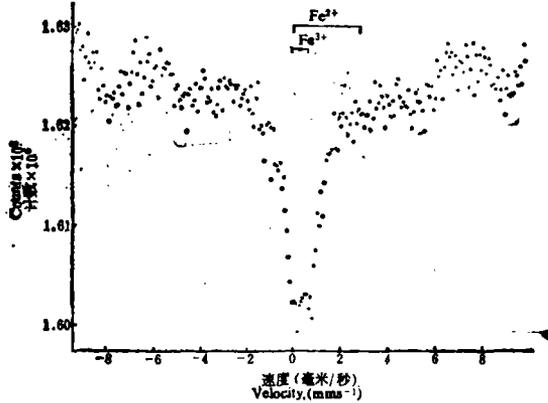


图6 电渗析后在80K记录的 $^{57}\text{Fe}$ -胡敏酸泥浆的穆斯堡尔谱

Fig. 6 The Mössbauer spectrum at 80K of the dialyzed  $^{57}\text{Fe}$ -humic acid slurry at pH2.8

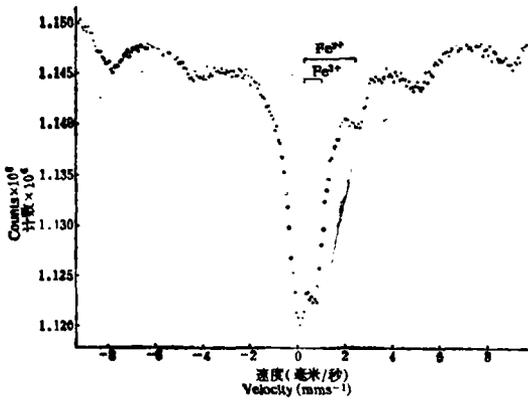


图7 电渗析后  $\text{P}_2\text{O}_5$  真空干燥在80K记录的 $^{57}\text{Fe}$ -胡敏酸的穆斯堡尔谱

Fig. 7 The Mössbauer spectrum at 80K of the dialyzed  $^{57}\text{Fe}$ -humic acid at pH 2.8, dried in vacuum over  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,

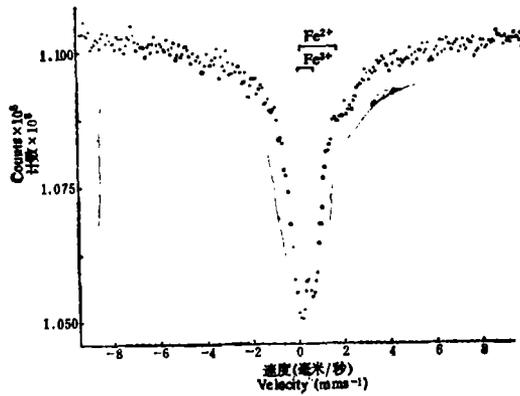


图8 电渗析后  $\text{P}_2\text{O}_5$  真空干燥在室温记录的 $^{57}\text{Fe}$ -胡敏酸的穆斯堡尔谱

Fig. 8 The Mössbauer spectrum at ambient of the dialyzed  $^{57}\text{Fe}$ -humic acid solid at pH 2.8, dried in vacuum over  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,

$\beta$ - $\text{FeOOH}$  形态的铁化合物,但他们未给出内磁场的数值。根据 Childs 等人<sup>[1]</sup>的报导, $\beta$ - $\text{FeOOH}$  在 77K 的  $H_i$  (内磁场值) 为 460—477KOe。在我们的试验中这个磁有序成份的内磁场 ( $H_i$ ) 为 545KOe, 因此, 根据测得的内磁场值及常温和低温下的穆斯堡尔谱, 我们观察到的磁有序成份可能是一种新形成的超顺磁性细颗粒  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 因为超顺磁态的  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在室温下没有磁分裂, 只有在低温条件下才能出现磁分裂。

### 参 考 文 献

- [1] Childs, C. W., Goodman, B. A., Patterson, and Woodhams, F. W. D., 1980: The nature of iron in akaganite ( $\beta$ - $\text{FeOOH}$ ). *Aust. J. Chem.*, 33: 15—26.
- [2] Dickson, D. P. E., Heller-Kallai and Rozenon, I., 1979: Mössbauer spectroscopic studies of iron in organic material from natural sedimentary environments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 1449—1453.

- [ 3 ] Goodman, B. A. and Cheshire, M. V., 1979: A Mössbauer spectroscopic study of the effect of iron and humic acid in aqueous media. *J. Soil Sci.*, 30: 85—92.
- [ 4 ] Hahsen, E. H., and Mosback, H., 1970, Mössbauer studies of an iron (111) fulvic acid complex. *Acta Chem. Scand.*, 24: 3083—3084.
- [ 5 ] Lakatos, B., Meisel, J. and Mady, G., 1977: Biopolymer-metal complex systems. I Experiments for the preparation of high purity peat humic substances and their metal complexes, *Acta Agron. Acad. Sci. Hung.*, 26: 259—271.
- [ 6 ] Lakatos, B., Meisel, J. and Korecz, L., 1977: Comparative study on the Mössbauer parameters of iron humates and polyuronates. *Geoderma*, 19: 149—157.
- [ 7 ] Senesi N., Griffith, S. M., Schnitzer, M. and Townsend, M. G., 1977: Binding of  $Fe^{3+}$  by humic material. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41: 969—976.
- [ 8 ] Senesi, N., 1981: Spectroscopic evidence on organically-bound iron in natural and synthetic complexes with humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 269—272.
- [ 9 ] Szilagyi, B., 1971: Reduction of  $Fe^{3+}$  Ion by humic acid preparations. *Soil Sci.*, 111: 233—235.

## STUDY ON THE NATURE OF $Fe^{3+}$ AND $Fe^{2+}$ BOUND WITH HUMIC ACID BY MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC METHOD

Xing Guangxi, Zhang Hanhui and Han Yong

*(The Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)*

### Summary

The Mössbauer spectra at ambient temperature and 80 K of  $^{57}Fe$ -humic acid complexes, of which were centrifuged or electro-dialyzed, were recorded respectively, and the nature of  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  bound with humic acid at different pH values was studied.

The Mössbauer spectra and parameters of  $^{57}Fe$ -humic acid slurry at pH 3 fitted by computer show that three doublets (Fig. 1 AA', BB', CC') are reasonable. The  $Fe^{3+}$  in the humic acid at pH 3.0 occurs in more than one type of environment and high spin forms. The Mössbauer spectrum signal for  $Fe^{3+}$  was observed but not for  $Fe^{2+}$  in the  $^{57}Fe$ -humic acid at pH 1.0. 59% of iron doped was detected in the decantate at pH 1.0. It showed that considerable proportion of  $Fe^{3+}$  was reduced to  $Fe^{2+}$  by humic acid at pH 1.0, but no  $Fe^{2+}$  bound with humic acid strongly.

The Mössbauer spectra for  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  were found in the  $^{57}Fe$ -humic acid samples (pH 2.8) which were electro-dialyzed at 30 V. This indicates that a part of  $Fe^{3+}$  is reduced to  $Fe^{2+}$ . Owing to the decrease of pH of  $^{57}Fe$ -humic acid complexes suspension in the process of electro-dialysis, considerable proportion of  $Fe^{3+}$  was bound with humic acid at pH 2.8 strongly.

According to Mössbauer spectra recorded at 80 K, there is evidence for magnetically-ordered component in the range of the pH 1—3 but no evidence for that at ambient temperature.