

水稻根际中铁的形态转化*

王建林 刘芷宇

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

摘 要

本文以熟化红壤性水稻土、淀浆白土、红壤和赤红壤为样品,研究了植稻后根际中铁的形态转化。结果表明,两种水稻土根际中无定形氧化铁、游离氧化铁、络合态铁、土壤中氧化铁的活化度及两种红壤上根际中的络合态铁均低于非根际土;而两种红壤上其余各项在根际内外分布趋势均与水稻土相反。用穆斯堡尔谱仪分析表明,所有根际土与非根际土相比,四极矩分裂增大,内磁场下降,说明根际中氧化铁被活化。同时,水稻土上根际中 Fe^{2+} 增多,赤红壤中根际出现新矿物磁赤铁矿。根际中铁被活化,可能会影响根际中重金属等污染物的吸附和解吸特性、植物的铁素营养及对其它养分的吸收。

关键词 氧化铁,穆斯堡尔谱,根际,水稻,形态转化

氧化铁是土壤胶体的重要组成成分,它在中性和酸性水稻土及红壤的结构体中起着重要作用,它还影响着土壤中重金属等污染物和含氧酸根如 $H_2PO_4^-$ 等养分离子的吸附和解吸、沉淀和溶解等物理化学平衡,进而影响土壤中养分的有效性及重金属等污染物的生物毒性,因而在土壤化学、植物营养化学、环境化学及生物地球化学领域中受到广泛的重视。

氧化铁在土壤-植物体系中易受环境因素影响而发生形态转化,特别是有机质的作用。已有研究表明,土壤中氧化铁存在着老化和活化两个过程,老化的氧化铁在有机质和其它因素作用下可被活化^[6];无定形氧化铁因强烈吸附有机质可阻碍氧化铁晶核的生长^[6];另外有机酸可妨碍凝胶态的 $Fe(OH)_3$ 老化,如柠檬酸可影响针铁矿和赤铁矿的生成^[7],或铁离子与富啡酸或胡敏酸形成稳定的络合物,影响结晶速率和结晶产物的性质,特别是当富啡酸与铁离子比率高时,可以阻碍氧化铁沉淀^[4,10]。但对根系分泌物等有机物对氧化铁形态的影响的研究则较少见。

元素在根际中的分布状况和化学行为与土壤本身的性质,植物根系的吸收和分泌作用及根表面的物理化学特性有密切关系^[9]。近来,研究表明石灰性土壤上由于缺铁胁迫下小麦和大麦根际中麦根酸类根系分泌物的作用,结晶态铁可明显地向无定形氧化铁转化,从而改善了石灰性土壤中铁素的生物有效性^[12]。但有关中性和酸性水稻土及红壤中植物根系对铁的形态转化的影响则未见报道。

本文用根盒试验方法研究了两种中性熟化水稻土和两种新垦红壤植稻后其根际土与非根际土中各类形态铁的状况及穆斯堡尔谱特征,旨在探索这类土壤中根际铁的形态转

* 国家自然科学基金资助项目。张汉辉高级工程师测定了样品的穆斯堡尔谱并协助进行图谱分析;华南农业大学土化系廖宗文副教授提供赤红壤样品并参加部分土样制备工作,谨致谢意。

化特征及意义。

一、材料与方 法

供试土壤为第四纪红色粘土发育的熟化红壤性水稻土(QP),太湖湖积物发育的淀浆白土(AP),第四纪红色粘土发育的新垦红壤(QR)及花岗岩发育的新垦赤红壤(LR)。各土壤的一些基本性质见表1。

表1 供试土壤的基本性质
Table 1 The Properties of soils tested

土壤及代号 Soil and code ¹⁾	地点 Location	pH	有机质 全氮 游离铁 ²⁾ (g/kg)			活性组分 (mg/kg soil)		
			O.M.	Total N	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO
红壤性水稻土(QP)	浙江金华	6.13	19.6	1.62	14.9	794	3100	109
淀浆白土(AP)	浙江长兴	6.17	14.9	1.12	10.6	709	3120	52.9
第四纪红土(QR)	江西刘家	5.04	3.57	0.27	44.2	3670	1410	12.2
赤红壤(LR)	广州石牌	5.26	5.42	0.43	52.2	2240	847	5.46

1) QP— Paddy soil derived from Quaternary red clay; AP— Albic soil; QR— Red soil from Quaternary red clay; LR— Lateritic red soil.

2) Free iron oxide.

用自制的根盒制备了植稻后各种土壤相应的根际土和非根际土^[1]。土样风干后,磨细过60目筛,以DCB法提取游离铁,酸性草酸-草酸铵溶液提取无定形铁,焦磷酸钠溶液提取络合态铁,然后以邻啡罗啉比色法测定^[2]。

另将150mg土样用压膜法制成小圆片,作为吸收体,在由国产电磁振荡器和MS-1型控制器及FH-451型1024道脉冲幅度分析器组成的等加速穆斯堡尔谱仪上,用透射法在室温下以256道测量记录Mössbauer谱,放射源用⁵⁷Co(Pb作衬底),强度为25mCi,用25 μ m厚的 α -Fe标定谱仪速度,同质异能位移相对于 α -Fe,实验数据作成Mössbauer谱图,并计算其参数。

二、结果和讨论

(一) 水稻根际中各种形态铁的状况

两种熟化水稻土和两种红壤中根际的铁素状况与其熟化度有密切关系。图1—4给出了两类土壤植稻后根际内外各类形态铁的状况及铁的活化度之变异。

从图1可见,根际游离铁与非根际者相比,无明显差异,但总的趋势为,两种水稻土根际中游离氧化铁略有下降,而两种新垦红壤根际中则略有上升。前者与植物的吸收有关,因水稻正常生长需要,一部分游离铁(活性铁)可进入水稻体内。如在红壤性水稻土上,水稻根吸收了96.3mgFe,而地上部茎叶吸收了2.33mgFe,在淀浆白土上则分别为60.8mg和1.87mg Fe;在红壤上分别为47.4和1.47mgFe,在赤红壤上则分别为72.9和1.29mg Fe^[2]。可见水稻对土壤中铁的吸收,在两种水稻土上要有些,特别是根际的铁;同时,因Fe在土壤中从非根际向根际的迁移较缓慢,从而在根附近土壤中出现铁的亏缺。当然,这些数据及图1—4的结果只是反映了各种形态铁的形成、活化、老化、吸收及迁移等过程

的净量。当根际中铁量较低时,一般可认为是吸收超过了活化及从本土向根际的迁移速率小于吸收与活化过程速率的差值;而当根际中 Fe 富集时,则可认为活化过程较强烈,同时吸收速率小于活化和非根际向根际迁移的速率之和。而后者则可能还由于水稻根系生长过程中,其生理活动分泌的有机物在根际环境中使粘粒矿物中的铁溶蚀出来,结果使红壤上水稻根际中游离氧化铁被吸收后仍然高于非根际土。

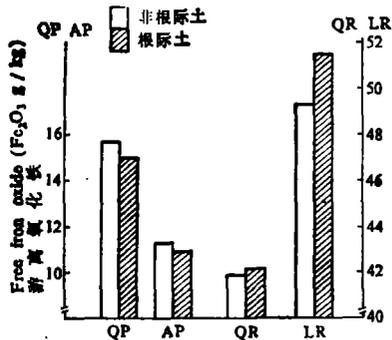


图 1 不同土壤上根际与非根际中游离氧化铁的状况

Fig. 1 Status of free iron oxide in the rhizosphere and non-rhizosphere of soils tested

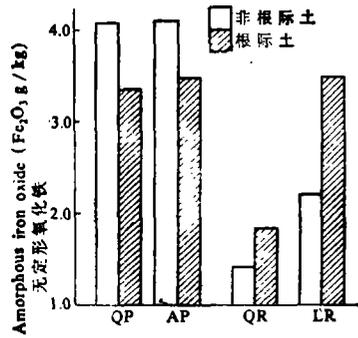


图 2 不同土壤根际与非根际中无定形氧化铁的状况

Fig. 2 Status of amorphous iron oxide in the rhizosphere and non-rhizosphere of soils tested

图 2 表明,两种熟化水稻土根际中无定形氧化铁有明显的亏缺趋势,这是因为水稻生长吸收的铁超过了因根系生理活动及微生物分泌物作用活化的铁,如红壤性水稻土中生长的水稻共吸收了土壤中 98.6mgFe, 淀浆白土上水稻共吸收了 62.7mgFe^[2],而这部分铁在土壤中一般以无定形的活性态或其它植物有效态存在,因此在两种水稻土根际中出现亏缺。而两种新垦红壤上因为其本身氧化铁含量丰富,远高于水稻土(表 1),根系及根际微生物作用活化的铁超过了水稻生长吸收的铁,因此在根际中无定形铁有明显的累积趋势,这与石灰性土壤中小麦根际无定形铁及有效铁上升的趋势是一致的^[11],但两者的后果却迥然不同。前者影响水稻对磷、锰等养分的吸收,进而限制其生长^[2],而后者则改善了小麦的铁素营养^[12]。因此,在富铁或贫铁土壤上对根际中无定形态氧化铁累积效应的评价及其对作物生长的意义是完全不相同的。从图 2 中也可以看到,除了赤红壤根际中的无定形铁外,一般水稻土中的无定形铁远高于红壤中的无定形铁,约为 2 倍以上,说明红壤中氧化铁虽多于水稻土中,但大多处于老化态,但在植物根系活动等因素作用下可被活化。

图 3 是各土壤中根际内外的络合铁的状况。从中可见,所有土壤上根际中的络合态铁均低于非根际中的,虽然前者的有机质均高于后者^[1]。这与一般的概念即土壤中有有机质量越高,其络合态铁量也愈高是不一致的^[1],其原因可能是水稻生长过程中,络合态铁较易被吸收的缘故。如水稻根中铁的吸收量,在红壤性水稻土,淀浆白土,第四纪红土和赤红壤上分别为 96.3, 60.8, 47.4 和 72.9mgFe, 这其中的一部分铁在根际土壤中不仅是活性态的,而且是以有机络合态存在,同时植物可直接吸收土壤中的络合态铁^[12]。从图中也可以看到,两种水稻土中络合态铁量明显高于两种红壤,这与它们的有机质含量是一致的。Sarkar 等^[13]在研究粉砂壤上种植菜豆后,发现根际土 < 0.063 μm 的粘粒中焦磷酸钠提

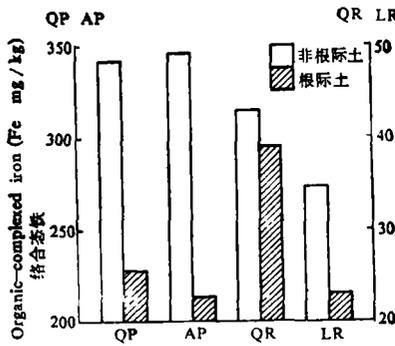


图3 不同土壤根际与非根际中络合态铁的状况

Fig. 3 Status of organic-complexed iron in the rhizosphere and nonrhizosphere of soils tested

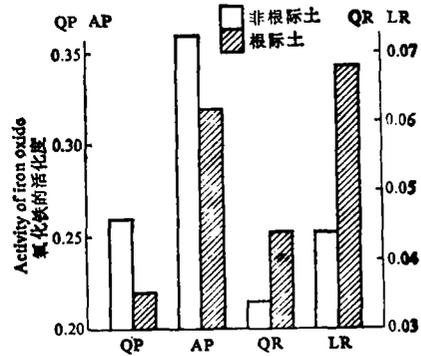


图4 不同土壤中根际与非根际内氧化铁的活化度

Fig. 4 Activity of iron oxide in the rhizosphere and non-rhizosphere of soils tested

取的铁均高于非根际土。这与我们的结果相反,可能与所用样品的粒径及作物的生理特性有关,也似乎表明,络合态铁在根际土壤的细颗粒组分的矿物中富集,而在粗颗粒中的较易被根系吸收,或者是由于粗颗粒中的有机物质较易被分解而不易积累之故。另外,有可能种菜豆时,根系分泌物等主要分布于根际中;而栽水稻后,根际中的络合态较易向非根际中迁移。

一般以土壤中无定形态和游离态氧化铁之比表示土壤中氧化铁的活化度^[6]。如上述,根际中无定形态和游离态氧化铁的分布状况与水稻对铁的吸收有关,因此从图4中可见,各根际土壤的氧化铁的活化度也与植物对铁的吸收有关。两种熟化的水稻土,因根际中无定形铁被吸收得较多,因而观上根际中铁的活化度要低于非根际土,但并不表明根际中活化的铁少于非根际中的。对两种新垦红壤,则铁的活化度在根际中较高。可见新垦红壤因植稻后,可使土壤中原有的铁被活化,在根际微域内更是明显。由此将可能影响它们对重金属离子吸附和解吸的特征^[7],或影响水稻对其它养分如磷和锰的吸收及生长^[8]。

(二) 不同土壤根际中铁的穆斯堡尔谱特征

Mössbauer 谱学是鉴定土壤中氧化铁矿物类型,性质和结晶度的重要工具,特别是对常见于热带和亚热带土壤中细颗粒、低含量及结晶度差的氧化铁特别适用^[4,9]。本试验用 Mössbauer 谱学方法研究了各土壤上根际与非根际土中氧化铁矿物的形态转化,结果见表2和图5。从表2中各试样的 Mössbauer 谱参数可见,与原土体相比,根际土中铁形态发生了变化,四种土壤植稻后,根际土的四极矩分裂均比非根际土增大,说明其中氧化铁矿物的结构对称性降低,结晶度变差,表现为根际土中铁的活化,这与图1—4的化学分析结果相吻合,虽然两种熟化水稻土根际中无定形铁量低于相应的非根际土,这可认为是活化的铁被根系吸收后的结果。

图5是样品的 Mössbauer 谱图。从中可见,红壤性水稻土和淀浆白土中存在一定量含 Fe^{2+} 的铝硅酸盐类矿物,但在根际中 Fe^{2+} 有增加的趋势。看来,植稻后根际土壤中一部分还原态铁进入硅酸盐矿物晶格而发生同晶置换,或是根际环境使晶格中 Fe^{3+} 还

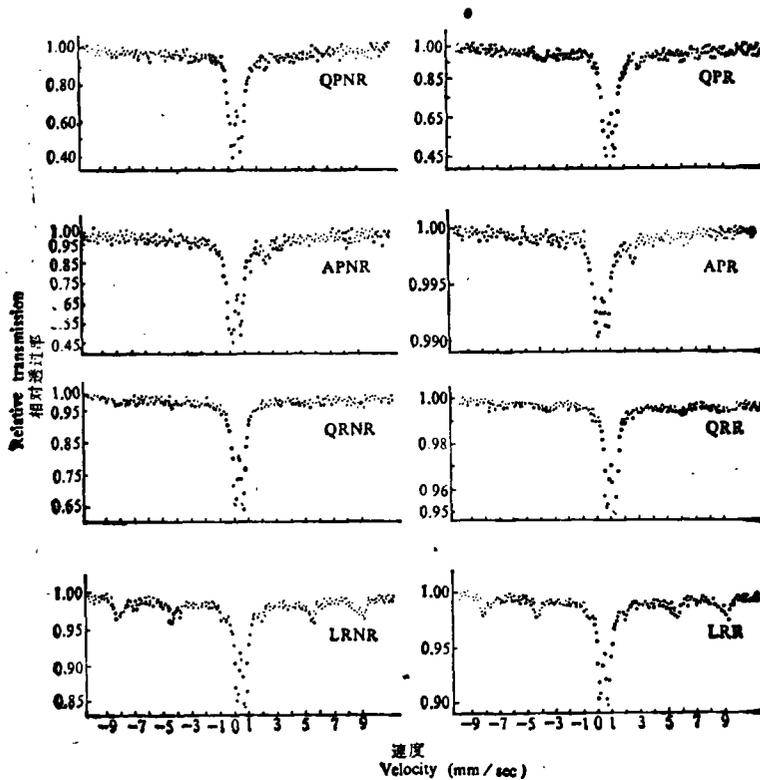


图5 供试土壤的穆斯堡尔谱(室温)

Fig. 5 Mössbauer spectra of soils tested at room temperature

原为 Fe^{2+} , 也可能是根际土胶粒表面吸附了较多的 Fe^{2+} 。因采样时, 水稻正处于分蘖期至拔节期, 由于茎节形成, 地上部向根的输氧受阻以及根系生长旺盛, 分泌物增加, 促使厌氧性根际微生物大量滋生, 因而在根际表现出还原势增强, 根际土壤 Eh 低于非根际土^[1], 可见根际土壤中 Fe^{2+} 的增多与其环境是吻合的。

两种新垦红壤中均存在赤铁矿。表 2 的结果表明, 它们的根际土壤中氧化铁的内磁场下降, 同样说明其中矿物结晶度变差, 根际中铁被活化(图 2 和图 4), 即赤铁矿结晶度下降, 无定形铁无序程度增大, 原因可能是赤铁矿晶体中一部分 Fe^{3+} 为 Al^{3+} 等同晶置代, 而造成晶格内结构变化, 致使含铁矿物内磁场下降, 晶形变差。另外可能是根际微生物和水稻根系的有机分泌物以及水耕栽培的还原环境, 使根际中存在较多的有机酸, 氨基酸和多糖类有机物, 促进了氧化铁的活化^[6,12], 并抑制其向结晶态转化^[4,7,9,10]。

另外从图 5 中也可以看到, 赤红壤的非根际土中没有明显的磁赤铁矿峰, 而根际中则较明显。谱分析参数结果(表 2)表明, 赤红壤根际中出现了新矿物, 磁赤铁矿。这可能是在非根际土中, 磁赤铁矿不存在或以结晶较差的颗粒存在, 不易用室温穆斯堡尔谱学鉴定出来; 而在根际环境中, 因还原性条件及有机质丰富^[1] 的环境因素有利于赤铁矿向磁赤铁矿的转变并存留在根际中, 所以在室温下可用穆斯堡尔谱学方法检测到。事实上, 磁赤铁矿的形成是赤铁矿在根际环境因素作用下的产物, 也是赤铁矿被活化的显著标志, 只不过活化过程比红壤强烈, 因而不仅赤铁矿以及无定形氧化铁的无序程度增大, 而且形成了新的结晶度和对称性均相对较差的矿物。

表 2 供试土样的穆斯堡尔谱参数

Table 2 Mössbauer spectrum parameters of soils tested

土壤 Soil	同质异能移 I.S. ¹⁾ (mm·sec ⁻¹)	四极矩分裂 Q.S. ¹⁾ (mm·sec ⁻¹)	内磁场 Hi ¹⁾ (10 ⁴ /4 π)A/m	主要矿物类型 Main minerals
QP NR R	0.334	0.526		无定形氧化铁, 有 Fe ²⁺
	0.404	0.584		无定形氧化铁, Fe ²⁺ 增多
AP NR R	0.359	0.575		无定形氧化铁, 有 Fe ²⁺
	0.347	0.633		无定形氧化铁, Fe ²⁺ 增多
QR NR R	0.420	-0.206	507	赤铁矿
	0.347	0.518	0	无定形氧化铁, 细颗粒赤铁矿
	0.441	-0.082	502	结晶稍差的赤铁矿
	0.359	0.575	0 ●	无定形氧化铁, 细颗粒赤铁矿
LR NR R	0.420	-0.123	525	赤铁矿
	0.367	0.559	0	无定形氧化铁
	0.400	-0.082	524	赤铁矿
	0.451	-0.164	490	磁赤铁矿
	0.359	0.576	0	无定形氧化铁

1) I.S.— Isomer shift, Q.S.—Quadrupole splittings, Hi— Internal magnetic hyperfine value.

(三) 水稻根际中铁形态转化的意义

因植物生长, 改变了根际微域内各种形态铁的性质、含量, 甚至出现新的氧化铁矿物。化学分析结果(图 1—4)与 Mössbauer 谱学结果(图 5, 表 2)均表明四种土壤水稻根际中铁被活化, 这可在一定程度上改善一些土壤中铁素的生物有效性^[2]; 但当活性铁超过一定浓度时将妨碍其它养分元素如磷和锰的吸收和作物的生长^[2], 可能是根际中累积的活性铁固定了磷、锌等养分离子。另外, 重金属污染物或农药等, 易为根际中活化的铁所吸附^[4], 因而会影响它们的形态和毒性及降解过程。于是, 植物可通过调节根际环境中铁的形态和性质, 减免外来污染物的危害。可见, 根际中铁形态转化在植物营养调节及生态环境保护上均起着十分重要的作用。

参 考 文 献

- [1] 王建林, 刘正宇, 1990: 重金属在根际中的化学行为 II. 土壤中吸附态铜解吸的根际效应。应用生态学报, 第 1 卷 4 期, 338—343 页。
- [2] 王建林, 廖宗文和刘正宇, 1991: 根际中硅、铝、铁和锰的状况与水稻生长。应用生态学报, 第 2 卷 3 期, 232—237 页。
- [3] 刘正宇, 1980: 土壤—根系微区养分环境的研究概况。土壤学进展, 第 8 卷 3 期, 1—11 页。
- [4] 邢光熹, 张汉辉和韩勇, 1986: 用穆斯堡尔谱学方法研究 Fe²⁺、Fe³⁺ 与胡敏酸的结合。科学通报, 31(22): 1739—1741 页。
- [5] 陈家坊, 何群, 1985: 土壤胶体中氧化物矿物的化学区分。熊毅等编著: “土壤胶体”(第二册), 241—268 页, 科学出版社。
- [6] 陈家坊, 何群和邵宗臣, 1983: 土壤中氧化铁的活化过程的探讨。土壤学报, 第 20 卷 4 期, 387—393 页。
- [7] Cornell, R. M. and U. Schwertmann, 1979: Influence of organic anions on the crystallization of ferrihydrites. Clays & Clay Minerals, 27:402—410.
- [8] Goodman, B. A. and M.V. Cheshire, 1979: A Mössbauer spectroscopic study of the effect of pH on the reaction between iron and humic acid in aqueous media. J. Soil Sci., 30:85—91.
- [9] Kimura, M. 1988: Physiology of rice plants and their rhizosphere microorganisms. Proc. Firas

Intern. Symp. on Paddy Soil Fertility, p 157—171, Thailand.

- [10] Kodama, H. and M. Schnitzer, 1977: Effect of fulvic acid on the crystallization of Fe(III) oxides. *Geoderma*, 19:291—297.
- [11] Sarkar, A.N., D.A.Jenkins and R. G. Wyn Jones, 1979: Modification to mechanical and mineralogical composition of soil within the rhizosphere. In "The Soil-Root Interface", eds. by J. L. Hakley and R. Scott Russell. p125—136. Academic Press. New York.
- [12] Shi Weiming and Liu Zhiyu, 1991: Secretion of phytosiderophore and its effect on soil Fe availability. *Pedosphere*. 1(1): 73—81.

IRON TRANSFORMATION IN RICE RHIZOSPHERE

Wang Jianlin and Liu Zhiyu

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing, 210008*)

Summary

The iron oxide in soils plays a very important role in plant nutrition, soil environmental chemistry and biogeochemistry, and it is very easy to transform corresponded to the changes of environmental factors, especially the soil organic matters.

The present paper deals with the iron transformation in rice rhizosphere of paddy soil derived from Quaternary red clay (QP), albic soil (AP), red soil derived from Quaternary red clay (QR) and lateritic red soil (LR) after growing rice (*Oryza sativa* L. cv. Yanggeng No. 2) using a rhizobox. The results showed that the contents of amorphous iron oxide (Fe_o), free iron oxide (Fe_a), complexed iron oxide (Fe_c) and the activity of iron oxide in the rice rhizosphere of the paddy soils as well as the contents of Fe_c in rice rhizosphere of the two red soils were lower than those in the non-rhizosphere soils. The contents of Fe_o and Fe_a and the activity of iron oxide in rice rhizosphere of the two red soils, however, were higher than those in the non-rhizosphere soils, which demonstrated that iron oxide was activated in rice rhizosphere due to the activity of rice root and the action of microorganisms on the root surface and in the rhizosphere.

The Mössbauer spectrum characteristics of soils tested indicated that the quadrupole splittings increased, while the internal magnetic hyperfine value decreased in the rhizosphere soils as compared with those in the non-rhizosphere soils for all soils tested, which also demonstrated that iron oxide was activated in rhizosphere. At the same time, the Fe^{2+} amounts increased in the rice rhizosphere of the two paddy soils, and meanwhile there existed a new iron oxide mineral, or maghemite, in the rice rhizosphere of lateritic red soil. All these results showed that iron oxides in the rhizosphere soils were activated as a result of rice root physiological activity and exudation, microorganism activity on the root surface and the reductive environment of rhizosphere.

The activation of iron oxide in rhizosphere would affect the adsorption and desorption of heavy metals and other pollutants such as pesticides, the bio-availability of soil iron oxide and the absorption of other nutrients such as phosphorus and manganese, and finally would limit plant growth and affect the quality of agricultural products.

Key words Iron oxide, Mössbauer spectrum, Rhizosphere, Rice, Transformation