

土壤中氧化铁的活化过程的探讨

陈家坊 何群 邵宗臣

(中国科学院南京土壤研究所)

氧化铁在中性和酸性水稻土以及红壤的结构体的形成中,具有重要的作用。因为土壤中氧化铁不仅是土壤结构体的胶结物质之一,而更重要的是它具有较高的活性,易随环境条件的变化而转变。这一转变可以概而言之谓为活化和老化两种过程。氧化铁的老化是重要的。因长期渍水而分散、又重新排列的土壤颗粒,只有在氧化铁老化后才能形成较为稳定的结构体。自然条件下,排水或旱作都能促使土壤中氧化铁老化。氧化铁老化是不可逆的^[1],但在有机质和大气因素(H_2O , O_2 , CO_2)的作用下,老化了的氧化铁可以部分活化。因此增施有机肥料和灌溉是有效的活化条件^[1,2]。氧化铁的老化和活化虽不可逆,但从表观特性的变化上来看^[2],土壤中氧化铁的老化和活化是两个相反而又有关联的过程。因此,弄清一个过程,就有助于了解氧化铁转化的另一过程。为此,本文拟以培育试验的部分结果,就土壤中氧化铁的活化过程作一初步的探讨。

一、氧化铁的活化指标和试验方法

(一) 氧化铁的活化指标 土壤中的氧化铁,按矿物学区分,有氢氧化铁、水铁矿(Ferrihydrite)、纤铁矿、针铁矿、磁赤铁矿和赤铁矿等。除前两种分别为无定形和微晶之外,其它几种都是以晶质形态存在,但它们颗粒的大小和比表面积却有很大的差异,即使是同一种氧化铁也是如此。例如,用同样方法制备的纤铁矿或针铁矿,其比表面,前者在 $15-262$ 米²/克,后者为 $12-132$ 米²/克^[13]。据计算,土壤中针铁矿的比表面可以变动在 $23-177$ 米²/克^[20]。比表面对氧化铁的化学活性有重要的影响,而这种活性上的差异用矿物学鉴定是很难区分的。因此,研究氧化铁时,除了进行矿物学形态鉴定之外,把那些结晶微细不发生X射线衍射的、比表面较大和活性较高的氧化铁,用化学的方法加以区分并称之为无定形氧化铁,而不问其矿物类型,乃是十分必需的。已有的资料表明,氧化铁中正是无定形氧化铁的含量,与其比表面密切相关。例如,从土壤排水中沉淀下来的23个锈色铁质物质的样本,其无定形氧化铁含量为 $19-48\%$ (Fe_0),比表面积为 $29-414$ 米²/克^[16]。两者间呈极显著的正相关($r = 0.753$, $P < 0.001$, $n = 23$)。用化学方法将无定形铁区分开来的必要性还在于:由于干湿交替以及有机质等的影响,使土壤中氧化铁的形态和状态变化频繁,因此同时存在的不同类型的氧化铁之间的变化,或同一种氧化铁间表面积的变化,都缺乏明晰的界线,而具有“连续性”的特点^[13]。在这种情况下,只有通过无定形氧化铁的测定,才能在一定程度上把它们活性的大小加以区分。无定形氧化铁(Fe_0)与游离氧化铁(连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠提取, Fe_d)的比值(Fe_0/Fe_d),可以作为氧化铁活化度的指标^[13]。 $(1 - Fe_0/Fe_d)$ 可表示氧化铁老化的程度。

对于某些与氧化铁有关的土壤化学问题,上述化学区分比矿物学的区分更为有用。例如,我们以前的试验结果表明,土壤中无定形氧化铁含量与土块收缩率、孔隙特性和土块抗压强度之间有良好的相关性。同时无定形氧化铁含量和氧化铁活化度还分别与土壤有机质含量、添加有机物质分解的难易程度

以及土壤水分状况等有良好的相关性^[1,2]。这些表明氧化铁与土壤某些物理性质和化学性质等有关的信息,用矿物学区分方法很可能是难于获得的。

(二) 试样制备和测定方法 供试样本分两组,一组是人工合成的并包裹在石英砂粒外表的各种氧化铁。样本 GQ 和(1)号是按制备针铁矿的方法^[3]制备的; LQ 则按纤铁矿制备法^[3]合成的; GHQ 是针铁矿和赤铁矿的混合物^[3]。AQ 为无定形氧化铁, HQ 即是 AQ 在 160℃ 时干燥老化的; (4), (7), (6) 和(5)号四个样本是老化温度分别为 30℃、60℃、100℃ 和 160℃ 时, 无定形氧化铁老化的产物^[11,12,21]。其中(1)号和(4—7)号五个氧化铁样本,因包上去的铁量过低,未能鉴定其矿物类型。

另一组是经人工培育的土壤样本。供培育用的土壤有: (1)下蜀系黄土发育的黄棕壤(采自江苏省江宁县),土壤有机质含量为 0.66%,全铁量(Fe₂O₃%,下同)为 5.05%,游离氧化铁为 2.40%; (2)第四纪红土发育的土壤(采自江西省进贤县),土壤有机质为 0.38%,全铁和游离氧化铁分别为 5.48% 和 4.66%; (3)由玄武岩风化壳发育的砖红壤(采自广东省徐闻县),有机质为 0.86%,全铁和游离氧化铁分别为 14.5% 和 13.0%。培育时,黄棕壤分不添加及添加土重 2% 和 5% 的紫云英干粉等三种处理,红壤和砖红壤则为不添加和添加土重 5% 的两种。淹水培育时又各分渗漏和不渗漏两种,分别模拟田间的爽水田和囊水田。这样将造成不同的氧化铁活化条件。培育八个月之后,分别在风干和 105℃ 下烘干,使土壤中氧化铁接受不同的老化条件。这批培育样本的氧化铁形态上转化及其对结构体的影响已有专文讨论^[1]。本文将着重讨论表面羟基释放量、pH 等与无定形氧化铁含量间的关系。

人工合成的氧化铁样本,测定了全铁含量、无定形氧化铁、羟基释放量和 pH 值。培育的土壤样本,除了不测定全铁量之外,其它测定项目相同。

全铁用 1:1 盐酸消化。无定形氧化铁用 pH3.2 的 0.2M 草酸铵缓冲液遮光提取^[4]。消化液和提取液中的铁用邻菲罗啉比色测定。pH 值用 pH 计测定。

羟基释放量的测定:称取一定量的样本,以 1:50 的比例加入中性 N 氟化钠,振荡 2 小时(人工合成氧化铁为三小时)离心分离,取一定的澄清液,加过量的 HCl (浓度和体积已知),而后用已知浓度的 NaOH 反滴定。HCl 毫克当量数与 NaOH 的毫克当量数之差,即可计算为羟基释放量,以每百克样本的毫克当量数为单位。

表 1 人工合成氧化铁样本的含铁量和羟基释放量

Table 1 Total iron oxides content and the amount of hydroxy released from synthetic iron oxides

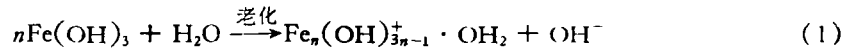
样本号 Sample No.	pH	全铁量 (Fe ₂ O ₃ %) Total iron oxides content	无定形氧化铁 (Fe ₂ O ₃ %) Amorphous iron oxides	羟基释放量 (—OH meq/100g) Amount of —OH released	氧化铁主要类型* Dominant iron oxides*
GQ	7.12	9.02	0.157	0.98	针铁矿
AQ	3.88	9.84	9.52	1.96	无定形氧化铁
HQ	3.16	9.28	6.56	1.22	赤铁矿和无定形氧化铁
LQ	4.20	5.23	4.03	0.72	纤铁矿
GHQ	6.95	9.48	0.114	0.74	针铁矿和赤铁矿
(1)	7.29	3.40	0.051	0.49	未鉴定
(4)	3.75	2.77	2.74	1.22	同上
(5)	3.84	2.31	2.13	1.13	同上
(6)	3.59	2.67	2.57	0.98	同上
(7)	3.62	3.10	3.17	1.22	同上

* 由杨德涌同志用 X 射线技术鉴定

二、结果和讨论

由表 1 可见, 结晶度较好的针铁矿和赤铁矿的羟基释放量较少而无定形氧化铁则较高。这反映在羟基释放量与无定形氧化铁含量呈显著的正相关 ($r = 0.813^{**}$)。另外氧化铁-水体系 pH 值与无定形氧化铁量及活化度值均呈良好的负相关, 前者 $r = -0.687^*$ 后者 $r = -0.956^{***}$ 。

上述人工合成氧化铁样本, 实际上是不同老化程度的产物。类似这种过程在土壤中也是存在的。我们知道, 土壤中的还原作用是氧化铁活化的途径之一。因还原而进入溶液的离子态铁, 又因水解和氧化而形成水铁矿或氢氧化铁, 它们均为无定形氧化物。当然, 它们也将随时间的推移而老化。老化的第一步就是聚合, 如介质 pH 在氢氧化铁的 ZPC (一般约在 pH7.5) 的酸侧, 聚合过程中的氢氧化铁就会从介质中取得质子, 使其边缘的羟基转变为水合基 ($-\text{OH}_2$) 并带正电荷^[10], 可用下式表示。



从(1)式可以看出, 氧化铁因老化而减少了表面的羟基数量, 增高了体系的 pH 值, 表 1 的结果明显地反映了这一趋势, 即氧化铁活化度与氧化铁-水体系 pH 值之间的负相关性 ($r = -0.956^{***}$, $n = 10$)。前人在研究 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 分散体系老化时, 体系 pH 值与老化产物的氧化铁活化度 (Fe_o/Fe_t) 呈极显著的负相关 ($r = -0.923$, $n = 16$)^[11], 也同样证明了(1)式的存在。

从图 1, 2 可以看出, 培育的土壤样本的无定形氧化铁与羟基释放量的关系, 以及羟基释放量与土壤 pH 的关系比人工合成氧化铁样本的情况复杂得多。例如土壤培育在无渗漏的条件下, 土壤中羟基释放量与无定形氧化铁量呈良好正相关或正相关趋势, 黄棕壤、红壤和砖红壤的相关系数依次为 0.832*、0.862 和 0.972*, 与(1)式是相符的; 但在渗漏条件下培育的土样, 即显示出负相关, 三种土样的相关系数依次为一 0.495 (不显著),

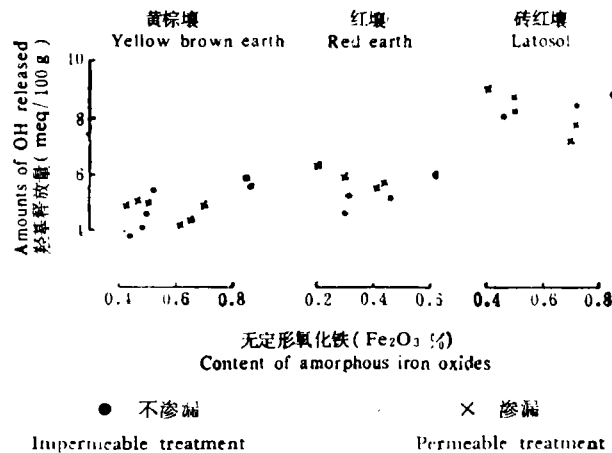


图 1 培育的土样的无定形氧化铁含量与羟基释放量的关系

Fig. 1 Relationship between the content of amorphous iron oxides and amount of hydroxy released from the soil samples

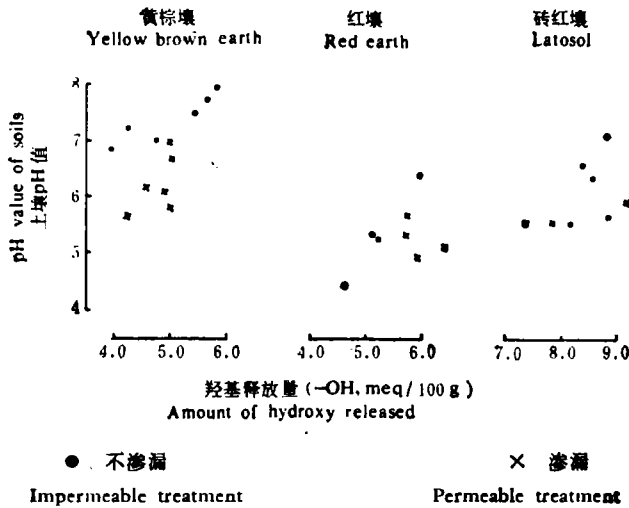
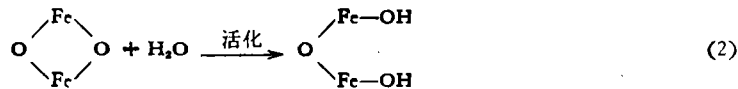


图 2 培育的土样的羟基释放量与土壤 pH 值的关系

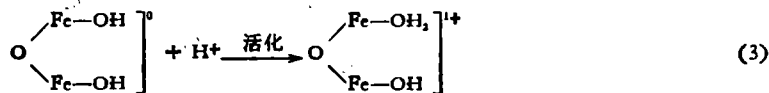
Fig. 2 Relationship between the amount of hydroxy released and pH value of the incubated soil samples

-0.961 ($P < 0.05$) 和 -0.941 ($P < 0.1$), 则非 (1) 式所能解释的。关于羟基释放量与土壤 pH 的关系, 在无渗漏条件下培育的土样, 呈显著的或较好的正相关, 相关系数依图 2 中的次序为 0.905 ($P < 0.05$), 0.994 ($P < 0.01$) 和 0.924 ($P < 0.1$) 同样与 (1) 式相矛盾的, 因为如 (1) 式所示, 应为负相关。在渗漏条件下培育的土样则不显相关性或有负相关的趋势, 所谓不显相关也同样非 (1) 式所能解释的。

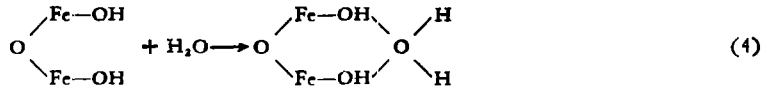
从以上的讨论中, 可以认为土壤中氧化铁的活化原因除了还原和水解等作用之外, 还可能有氧化铁表面的羟基化。因为氧化铁表面的一些铁离子的配位数未得到满足, 其表面具有电荷, 通过与水相互作用, 使 H_2O 分裂为 OH^- 和 H^+ 并形成羟基化表面, 从而使其表面电荷得以平衡^[6]。可用下列方程式示意 (引自 [17])。



从 (2) 式可以看到, 随氧化铁的活化, 无定形氧化铁和羟基量均同时增加, 两者间存在正相关, 可以解释图 1 中无渗漏条件的土样。其次 (2) 式表明氧化铁活化过程中体系的 pH 不变, 因而可以解释图 2 的“无相关性”。但仍不能解释图 1 渗漏条件下和图 2 不渗漏条件下土样的测定结果。因此, 土壤中氧化铁活化过程中还可能存在表面质子化, 其方程式如下^[12]。

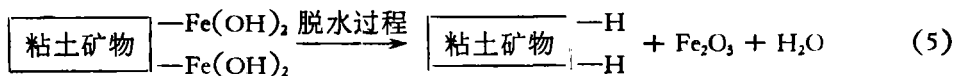


由于土壤经常受干湿交替和有机质的影响, 氧化铁的老化和活化的交替频繁, 因此, 当土壤处在某一老化程度时, 氧化铁仍可能保留部分羟基化表面, 当介质 pH 在其电荷零点的酸侧, 则可能发生 (3) 式所示的反应。由于表面的质子通过氢键而吸附水, 故在氧化铁活化过程中其表面上也可能发生如 (4) 式 (引自 [17]) 所示的吸水过程。



显然,土壤中氧化铁活化过程如以(3), (4)式为主时,无定形氧化铁与羟基释放量之间就会出现负相关(图1中×所示)。应该指出的是,土壤中能与 F^- 离子进行配位体交换的除含有羟基化表面的氧化铁外,三水铝矿以及层状铝硅酸盐边缘的硅醇基(Si-OH)和铝醇基(Al-OH)的羟基也可能与 F^- 离子进行交换。图1中黄棕壤不显负相关,可能与这些羟基参与交换反应有关。而红壤和砖红壤因氧化铁含量较高,铝硅酸盐边缘的羟基可能被氧化铁所掩蔽,故其负相关反而较为明显(图1中×)。

但(2),(3),(4)式仍然不能解释图2所示的全部现象。因此,土壤中氧化铁活化还可能另有途径。我们知道,当土壤处在渍水还原条件下部分离子态低铁为层状粘土矿物所吸附,土壤脱水过程中又发生铁解(Ferrolysis)^[6],增加土壤的吸附性氢。这过程可用下列方程式^[7]表示。



(5)式反应如果在土壤中进行,将引起土壤中无定形氧化铁的增加和矿物表面羟基的减少,并伴随着pH的下降。因此(5)式既可反映图1中无定形氧化铁与羟基释放量间的负相关,也可用来解释图2所示的羟基释放量与土壤pH值的正相关趋势。但这一趋势在渗漏条件下培育的土样(图中×表示)中不明显,这可能是部分水溶性低铁离子随渗漏水排出土体,相应地减少了被吸附的低铁离子,从而对土壤pH值的影响不大之故。

三、结 语

土壤氧化铁的活性的转变,可以概括为老化和活化。虽然它们并不是可逆反应,但老化的氧化铁可在有机质和大气因素的影响下而活化。看来矿物学类型不能定量地反映出氧化铁的活性的转变,而无定形氧化铁的含量却能在一定程度上反映氧化铁的活性的转变。从供试样本的无定形氧化铁含量与羟基释放量的关系,以及羟基释放量与样本pH的关系来讨论,可以初步认为土壤中氧化铁的活化途径,除通过还原作用和水解作用外,还可能同时存在如(2)式至(5)式所示的途径。

参 考 文 献

- [1] 何群、陈家坊、许祖贻, 1981: 土壤中氧化铁的转化及其对土壤结构的影响, 土壤学报, 第18卷4期, 326—334页。
- [2] 陈家坊、何群、许祖贻, 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。
- [3] Atkinson, R. J., Posner, A. M. and Quirk, J. P., 1967: Adsorption of potential determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.* 71: 550—558.
- [4] Blume, H. P. and Schwertmann, U., 1964: Genetic evaluation of profile distribution of aluminum, iron and manganese oxides. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 33: 438—444.
- [5] Borggard, O. K., 1976: Selective extraction of amorphous iron oxides by EDTA from a mixture of amorphous iron oxides, goethite and hematite. *J. Soil Sci.* 27: 478—486.
- [6] Brinkman, R., 1979: Clay Transformations: Aspects of equilibrium and kinetics. in "Soil Chemistry B. Physico-Chemistry Models", C. H. Bolt ed.). Elsevier Sci. Pub. Comp., Amsterdam-Oxford-New York.

- [7] Dion, H. G., 1944: Iron oxide removal from clay and its influence on base-exchange properties of X-ray diffraction patterns on the clay. *Soil Sci.*, 58: 411—424.
- [8] Espinoza, W., Gast. R. G. and Jr. Adams, R. S., 1975: Charge characteristics and nitrate retention by two Andepts from South-Central Chile. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39: 842—846.
- [9] Greenland, D. J. and Oades, J. M., 1968: Iron hydroxides and clay Surface. *Trans 9th. Int. Conger. Soil Sci.*, I: 657—668.
- [10] Hsu, P. H. and Ragone, S. E., 1972: Ageing of hydrolysed iron (III) solutions. *J. Soil Sci.*, 23: 17—31.
- [11] Milligan, W. O., 1952: Hydrous and hydrated ferric oxides. in "Problems of Clay and Laterites Genesis", pp. 232—233, *Am. Inst. Mining. Met. Eng. New York*.
- [12] Ryden, J. C., McLaughlin, J. R. and Syers, J. K., 1977: Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. *J. Soil Sci.*, 28: 72—91.
- [13] Schwertmann, U., 1964: Differenzierung der Eisenoxide des Bödens durch Extraktion mit Ammonium-Oxalat-Lösung. *Z. Pfl. Dung. Boden.*, 105: 194—202.
- [14] ———, 1965: Zur Goethit und Hamatitbildung aus amorphem Eisen (III)-hydroxid, *Z. pfl. Dung. Boden.* 108: 37—45.
- [15] ———, 1973: Use of oxalate for Fe extracts from soils. *Canad. J. Soil Sci.*, 53: 244—246.
- [16] ——— and Fisher, W. R., 1973: Natural "amorphous" ferric hydroxide. *Geoderma*, 10: 237—247.
- [17] ——— and Taylor, R. M., 1977: Iron Oxides. in "Mineral in Soil Environment", J. B. Dixon (ed.). *Soil Sci. Soc. Am. Madison. Wis.*
- [18] Sherman, G. D., Matsusaka, Y., Ikawa, H. and Uehara, G., 1964: The role of the amorphous fraction in the properties on tropical soils. *Agrochimica*, 8: 146—153.
- [19] Smith, F. G. and Kidd, D. J., 1949: Hematite-goethite relation in neutral and alkaline solutions under pressure. *Amer. Mineralogist.*, 34: 403—412.
- [20] Taylor, R. M. and Schwertmann, U., 1974: The association of P with iron in ferruginous soil concretions. *Aust. J. Soil Res.*, 12: 123—145.
- [21] Weiser, H. B. and Milligan, W. O., 1935: X-ray studies on the hydrous oxides, VII. Ferric oxides. *J. Phys. Chem.*, 39: 25—34.

STUDY ON THE ACTIVATION PROCESS OF IRON OXIDES IN SOIL

Chen Jiafang, He Qun and Shao Zongchen

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

Summary

The present paper deals firstly with the indexes of activation of iron oxides in soil on the basis of the data from previous paper and reference literatures. It is considered that the change of activity of iron oxides in soil may be summarized as activation and aging. Though the change is not a reversible reaction, the aged iron oxides can be activated by the action of organic matter and atmospheric factor. It is also considered that mineralogical patterns can not reflect quantitatively the change of activity of iron oxides; however, it can be estimated quantitatively to a certain degree by the content of amorphous iron oxides.

The possible pathways of activation of iron oxides in soil are then discussed. Synthetic iron oxides and incubated soil samples were used for the experiment. The results showed that there was positive correlation between the content of amorphous iron oxides and amount of hydroxy released from synthetic iron oxides with a correlation coefficient of 0.813 ($n=10$), and the pH value of the system of synthetic iron oxides-water was correlated negatively with the degree of activation of iron oxides ($r=-0.956$, $n=10$). However, the soil samples are more complex as shown in Fig. 1 and 2. In addition to reduction and hydrolysis, the equations 2 to 5 in the present paper may be considered as the possible pathways of activation of iron oxides in soil.