

# 土壤中氧化铁的转化及其对土壤结构的影响

何群 陈家坊 许祖谔

(中国科学院南京土壤研究所)

氧化铁虽是土壤粘粒中的次要矿质成分,但它具有较高的活性,对土壤性质有重要的影响。作为胶结物质之一,氧化铁的形态及其含量,对土壤团聚体的形成,亦起重要作用<sup>[1,2]</sup>。某些水稻土中细孔隙增多,土块趋向紧实等问题<sup>[3,4]</sup>,似乎与土壤中氧化铁存在形态有关。

本工作通过培育试验,研究了渍水条件和脱水程度对土壤氧化铁的形态和活化度等的影响,并初步探讨了氧化铁的形态与土壤结构的关系。

## 一、供试土壤和试验方法

供试土壤有:(1)下蜀系黄土发育的黄棕壤底土(采自江苏省江宁县),其粘土矿物以伊利石为主,含有少量蛭石和高岭石;(2)由第四纪红色粘土发育的红壤底土(采自江西省进贤县),粘土矿物以结晶差的高岭石为主,含有伊利石和蛭石;(3)由玄武岩风化壳发育的砖红壤底土(采自广东省徐闻县),其粘土矿物以高岭石为主,含有三水铝矿等。三种土壤的基本性质见表1。

表1 供试土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of the soils used for experiment

土壤 Soil	pH (H <sub>2</sub> O)	有机质 (%) Organic matter	全铁 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %) Total iron content	游离铁 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %) Free iron oxide	<0.01mm 颗粒量 (%) Soil particle
黄棕壤 Yellow brown earth	6.71	0.66	5.05	2.40	52.5
红壤 Red earth	4.40	0.38	5.48	4.66	70.7
砖红壤 Laterite	5.70	0.86	14.48	13.00	69.1

培育方法:称上述风干土(通过5毫米筛)5公斤,加入占风干土重2%或5%的紫云英干粉,拌匀,装入盆钵中,然后淹水培育。试验分渗漏和不渗漏两组,分别模拟田间的爽水和囊水条件(表2)。渗漏组每盆每天渗漏量约为1.5厘米左右。培育过程中,不加紫云英的处理,土壤的氧化还原电位在300毫伏以下;添加紫云英的处理,其电位在100毫伏左右,渗漏水中含有大量低铁。培育时间共八个月。培育结束后把土壤分为不脱水

(土壤水分接近饱和)、保持一定的土壤湿度(pF 2)、缓慢脱水(风干)和快速脱水(105℃烘干)等四种脱水强度,以便造成土壤胶体特别是氧化铁的不同老化条件。经处理后的土壤称为培育土样,供各项测定之用。

表 2 培育试验的处理

Table 2 The treatment of incubation experiment

土 壤 Soil	处理编号 Treatment No.	水分状况 Water regime	添加紫云英 (%) Amount of Astragalus added	
黄 棕 壤 Yellow brown earth	1	不 渗 漏 Impermeable	0	
	2		2	
	3		5	
红 壤 Red earth	4		0	
	5		5	
砖 红 壤 Laterite	6		0	
	7		5	
黄 棕 壤 Yellow brown earth	11		渗 漏 Permeable	0
	12			2
	13			5
红 壤 Red earth	14			0
	15			5
砖 红 壤 Laterite	16			0
	17			5

络合态铁用 pH8.0—8.5 的 0.1M 焦磷酸钠提取<sup>[5]</sup>。无定形铁用 pH3.2 的 0.2M 草酸铵缓冲液遮光提取<sup>[6]</sup>。游离氧化铁用连二亚硫酸钠—柠檬酸钠提取。全铁用氢氟酸和高氯酸消化。各种提取液中的铁用邻菲罗啉比色法测定。

土壤分散度和结构体破坏率的测定: 培育土样泡水 24 小时后, 移入沉降筒, 用吸管法测定 < 0.01 毫米颗粒的量, 其占机械组成中同粒级的百分数即计算为分散度。筒中剩余的样品用湿筛法测定 > 0.25 毫米结构体含量, 与未培育的原土的含量比较, 其减少量占原土含量的百分数即为 > 0.25 毫米结构体的破坏率。土壤总孔隙度用环刀法或封蜡法测定, 土壤比重以 2.65 计。

## 二、试验结果和讨论

### (一) 络合态铁的含量

络合态铁虽属无定形物质, 但它并不能完全溶于酸性草酸铵的缓冲液中<sup>[5,12]</sup>。因此, 无定形铁中仅包含部份络合态铁。据计算, 络合态铁(表 3) 可占无定形铁(表 5) 的 1.6—10.0% (当然是表观的), 其中有 66% 的培育土样是 < 5%, > 10% 仅 3.6%, 余在 5—10% 之间。

三种土壤添加紫云英后络合态铁含量显著增高, 特别是在不脱水和 pF 2 脱水时其含量更高。对不渗漏组试验结果的方差分析表明(表 4), 不脱水的土样和不同脱水程度的

表3 培育土样的络合态铁含量 (Fe 毫克/100 克土)  
Table 3 The contents of complexed iron of incubated samples

处理编号 Treatment No.	脱水条件 Condition of dehydration			
	不脱水 Not dehydrated	pF 2	风干 Air-dried	烘干 Oven-dried at 105°C
1	9.5	10.8	11.1	11.6
2	50.5	20.6	25.9	22.0
3	69.8	35.4	40.2	30.0
4	6.9	7.4	8.2	9.2
5	52.2	18.4	24.1	16.2
6	10.1	6.8	5.6	8.0
7	75.4	15.4	23.5	18.5
11	5.2	10.4	9.9	11.9
12	23.3	23.4	30.2	30.4
13	35.1	53.4	47.4	42.0
14	3.0	5.1	3.8	7.5
15	12.1	21.6	17.8	17.0
16	4.5	4.5	5.8	6.8
17	25.9	25.9	25.3	22.8

表4 络合态铁含量的方差分析 (囊水培育)  
Table 4 Analysis of variance of complexed iron contents (under impermeable)

变异来源 Source of variation	自由度 Degree of freedom	平方和 Sum of squares	均方 Mean square	F 值 F value	$F_{0.05}$	$F_{0.01}$
总体变异 Total variation	27	9676.83	---	---	---	---
处理间 Treatment	3	2509.41	836.47	6.59	3.16 (3, 18)	5.09 (3, 18)
土壤样本 Soil sample	6	4881.42	813.57	6.41	2.66 (6, 18)	4.01 (6, 18)
误差 Error	18	2286.00	127.00	---	---	---

土样之间络合态铁含量有非常显著的差异,  $F$  值为 6.59。进一步用  $Q$  值检验, 算得不脱水与 pF 2、风干、烘干脱水处理的  $Q$  值依次为 5.35\*\*, 4.56\*\* 和 5.33\*\*, 分别大于相应的极显著临界值 5.09, 4.07 和 4.70 (自由度为 18, 处理数为 2, 3, 4,  $p = 0.01$ )。但 pF 2、风干和烘干三种处理之间, 络合态铁含量的差异没达到显著水准。从表 4 还可以看出, 土壤样本之间络合态铁的含量差异也非常显著,  $F$  值为 6.41, 高于显著临界值 4.01。这种显著差异的产生, 可能与土壤类型, 是否添加紫云英以及不同的脱水程度等都有关系。但对不添加紫云英的三种土壤的试验结果的方差分析表明, 在不脱水和脱水程度不同的情况下, 络合态铁含量并无显著差异。这表明络合态铁含量与脱水程度关系不大, 而主要是受有机物质的制约。这与土壤中络合态铁含量与有机质呈良好的正相关的结论<sup>[2]</sup>是一致的。爽水培育组的结果与上述结果的趋势大致相同, 但铁有所淋失。

## (二) 无定形铁的含量

在囊水条件下培育的三种土壤, 无定形铁的含量随添加有机物质量而成倍或几倍地增加, 但经脱水可使其含量下降 30—75% 不等(表 5)。爽水条件下培育的土样, 其无定形铁含量同样因脱水程度而不同, 一般略低于或等于囊水条件下培育的相应土样中的含量。例如处理 11, 12, 13 号(黄棕壤), 爽水条件下培育不脱水的土样中无定形铁量仅为处理 1, 2, 3 号相应土样中(黄棕壤)的 41—52%, 处理 14, 15 不脱水的土样(红壤)分别为处理 4, 5 相应土样(红壤)的 32% 和 21%, 处理 16, 17 不脱水的土样(砖红壤)分别为处理 6 和 7 相应土样(砖红壤)的 62% 和 78%。这表明无定形铁含量, 不仅与培育条件有关, 而且与土壤类型也有密切关系。爽水和囊水条件下培育的土样, 不脱水时其无定形铁的含量彼此间差异较大, 但当土样经风干或烘干后, 这种差异就大为缩小或甚至消失。设  $x$  为囊水条件下培育土样(1—7 号)经烘干(或风干)后的无定形铁含量,  $y$  为爽水条件下相应的土样中无定形铁含量, 则它们之间的关系如下: 烘干时  $y = x + 0.01$  ( $r = 0.940^{**}$ ); 风干时  $y = 0.86x - 0.04$  ( $r = 0.977^{***}$ ), 这表明烘干消除了培育时渗漏与否对土壤无定形铁含量的影响。因为风干处理的土样, 在爽水条件下培育者, 其无定形铁为囊水条件下的 86%, 仅减少 14%, 且不受土壤类型的影响。渗漏和脱水过程对无定形氧化铁含量的影响, 其原因是很复杂的。当然在淹水培育的渗漏过程中, 不可避免要使铁遭受到一定程度的淋失, 上面谈到不脱水时处理 11—17 号土样中的无定形铁仅为 1—7 号土样的 21—78%, 就说明了在渗漏过程中, 土壤中的无定形铁有所损失。但另一方面也可以看到, 处理 1—7 号中的土壤在烘干过程中无定形氧化铁含量明显减少, 表明氧化铁的形态有了变化。而且 11—17 号中的土壤由于渗漏的降低量( $x$ )与 1—7 号土壤因烘干

表 5 培育标本的无定形铁含量 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %)

Table 5 The contents of amorphous iron oxide in incubated samples

处理编号 Treatment No.	脱 水 条 件 Conditions of dehydration			
	不 脱 水 Not dehydrated	pF 2	风 干 Air-dried	烘 干 Oven-dried at 105°C
1	0.85	0.33	0.49	0.44
2	1.32	0.90	0.86	0.49
3	1.26	0.88	0.85	0.52
4	0.62	0.27	0.31	0.30
5	1.82	0.52	0.63	0.46
6	0.64	0.22	0.51	0.46
7	1.68	0.59	0.85	0.72
11	0.42	0.36	0.43	0.46
12	0.54	0.50	0.65	0.51
13	0.66	0.53	0.70	0.62
14	0.20	0.15	0.20	0.29
15	0.38	0.26	0.44	0.42
16	0.40	0.39	0.40	0.49
17	1.32	0.65	0.72	0.70

脱水的降低量 ( $y$ ) 十分接近, 两者的关系是:  $y = 0.91x + 0.11$  ( $r = 0.874^{**}$ ), 这表明在还原条件下易淋失的铁, 在烘干条件下极易老化为不被草酸铵溶液所提取的形态。以往文献也证明一些无定形铁在  $100^{\circ}\text{C}$  烘干下可形成针铁矿或赤铁矿<sup>[41]</sup>。

### (三) 游离氧化铁的活化度

测定结果表明, 土样中的游离氧化铁含量, 受培育条件的影 响不大。黄棕壤中的游离氧化铁在 2.2—2.4% 间, 红壤和砖红壤分别为 4.8% 和 13.1%。用草酸铵溶液提取的无定形铁是游离氧化铁中活性较大的部份。因此, 它占游离铁的百分数称为氧化铁的活化度<sup>[9]</sup>。从表 6 可看出, 氧化铁活化度与培育条件和脱水强度有密切关系。有机质对氧化铁活化度的影响也较显著。一方面在有机质分解时部份氧化铁被还原, 其中部份成为水溶性铁, 再经水解或氧化而生成无定形的氢氧化铁; 另一方面有机质有抑制氧化铁结晶化的作用<sup>[40]</sup>。此外, 根据 NaF 试验, 因配位体交换而解离的  $\text{OH}^-$  离子数量, 与晶质氧化铁含量(游离氧化铁量与无定形铁量之差)呈极显著的正相关 ( $r = 0.940$ ,  $n = 24$ ), 这似乎表明氧化铁的活化过程还包括氧化铁表面的质子化(示意方程式如下)。当然实际情况当更为复杂, 因为能与  $\text{F}^-$  离子进行交换的不限于氧化铁的羟基。

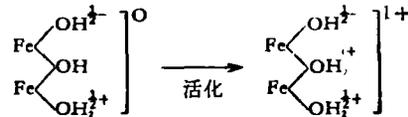


表 6 培育土样氧化铁的活化度 (%)

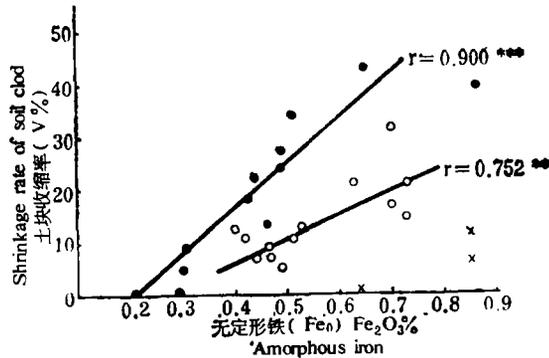
Table 6 Degree of activation of iron oxide of incubated samples

处理编号 Treatment No.	脱 水 条 件 Conditions of dehydration			
	不 脱 水 Not dehydrated	pF 2	风 干 Air-dried	烘 干 Oven-dried at $105^{\circ}\text{C}$
1	35.3	13.7	20.3	18.2
2	59.4	40.5	38.7	22.1
3	56.5	39.5	38.1	23.3
4	13.0	5.7	6.5	2.3
5	38.2	10.9	13.2	9.6
6	4.9	1.7	3.9	3.5
7	12.8	4.5	6.5	5.5
11	17.5	15.0	7.9	19.2
12	22.9	21.2	27.5	21.6
13	28.6	22.9	30.3	26.8
14	4.1	3.1	4.1	6.0
15	8.0	5.5	9.2	8.8
16	3.1	3.0	3.1	3.7
17	10.1	5.0	5.5	5.3

### (四) 氧化铁的转化对土壤结构性能的影响

培育土样在风干和烘干后, 与 pF 2 条件下脱水的土样比较, 土体收缩率在 0—43%

之间,且与无定形铁含量呈一定的正相关 ( $r = 0.455^*$ ,  $n = 28$ )。如剔除受有机质明显影响的三个土样(图 1 中“×”),则上述相关可达显著水准( $r = 0.699^{**}$ )。如再考虑到土壤类型和培育条件并把它们分别统计,上述相关性均达极显著水平(图 1)。



注: ● 1, 2, 4, 11, 12, 14 号风干和烘干土样 ○ 3, 5, 7 号烘干土样, 6, 13, 15, 16, 17 号风干和烘干土样 × 3, 5, 7 号风干土样

Note: Air-dried and oven-dried samples of treatment No. 1, 2, 4, 11, 12, & 14 and of No. 6, 13, 15, 16, & 17 were represented by “●” and by “○” respectively. Air-dried and oven-dried samples of treatment No. 3, 5, 7 were represented by “×” and “○” respectively.

图 1 无定形铁对土块收缩的影响

Fig. 1 The effect of amorphous iron on the shrinkage rate of soil clod

>0.25 毫米结构体破坏率的测定表明,砖红壤各处理大部份为负值,即土壤经培育后 > 0.25 毫米结构体量反而增加。其他各培育土样的结构体破坏率在 13.2—75% 间。如表 7 所示, pF 2 条件下,有机质对结构体的破坏率无影响,或明显地提高了破坏率。这可能与该条件下土壤一直保持湿润胶体未能老化有关。风干和烘干条件下,加入有机质的处理,其土样结构体的破坏率大都显著降低,这似乎表明,有机质促进结构体稳定的作用,还需土壤脱水使胶体老化才可能实现。

表 7 结构体 (>0.25 毫米) 的破坏率 (%)

Table 7 Destruction percentage of structural body (>0.25mm)

处 理 编 号 Treatment No.	pF 2	风 干 Air-dried	烘 干 Oven-dried at 105°C
1	67.1	58.3	73.8
2	64.0	58.1	75.2
3	61.3	49.5	60.3
4	26.4	50.0	31.6
5	69.1	30.6	28.8
11	33.5	54.8	72.3
12	52.1	61.6	65.4
13	21.2	52.6	66.3
14	73.4	51.1	39.9
15	70.9	28.1	13.2

表 8 培育标本的土壤分散度%(<0.01 毫米)

Table 8 Dispersity of the incubated sample

处理编号 Treatment No.	脱 水 条 件 Conditions of dehydration			
	不 脱 水 Not dehydrated	pF 2	风 干 Air-dried	烘 干 Oven-dried at 105°C
1	32.2	58.9	8.7	15.3
2	38.8	56.3	8.2	16.6
3	43.2	50.4	8.5	20.7
4	7.3	5.0	1.8	1.4
5	24.4	22.4	3.2	7.2
6	0.4	3.3	1.8	1.9
7	1.0	10.3	1.3	0.4
11	62.7	62.8	12.3	18.0
12	61.7	67.8	10.6	21.4
13	61.8	57.1	12.3	24.9
14	5.3	6.2	3.0	4.7
15	19.2	16.6	4.0	8.2
16	0.6	1.6	2.7	2.7
17	4.8	2.2	2.9	3.5

> 0.25 毫米结构体的破坏率 (y) 与土壤收缩率 (x) 呈显著的正相关。其方程式为:  $y = 0.8x + 37.8$  ( $r = 0.60^{**}$ ,  $n = 20$ )。这表明由于无定形铁过多而引起土壤的收缩,将不利于形成水稳性的结构体。结构体破坏率 (y) 与氧化铁活化度 (x) 呈指数正相

关 ( $y = 13.5x^{0.41}$ ,  $r = 0.680^{***}$ ,  $n = 35$ ), 也证实了这一论点。> 0.25 毫米结构体破坏后,并不一定分散为 < 0.01 毫米的颗粒。而分散度受土壤类型和脱水情况的影响,其大小顺序是: 黄棕壤 >> 红壤 > 砖红壤,不脱水 ≥ pF 2 > 烘干 > 风干(表 8)。另一方面,分散度虽与氧化铁活化度呈良好直线正相关,但直线斜率 (b 值) 却明显受脱水强度所制约。图 2 表明不同脱水程度对土壤的团聚产生重要的影响,同时不同的 b 值也表明, Tamm 溶液提取的无定形铁的活性是不同的,虽然它都溶于酸性草酸铵缓冲液,但它们溶解的难易程度则可能不同,这有待进一步研究。

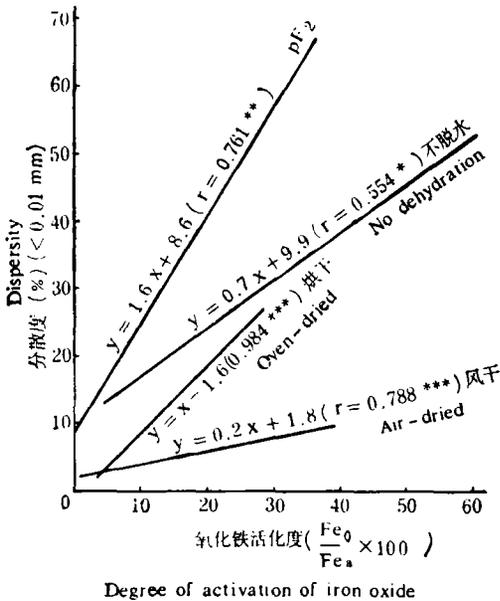


图 2 游离氧化铁活化度与分散度的关系

Fig. 2 The relationship between the degree of activation of iron oxide and dispersity

### 三、结 论

根据上述结果和讨论,初步认为三种

土壤由于添加有机质、淹水培育和脱水处理,对土壤中氧化铁的形态转化以及土壤的结构状况均有一定的影响。对于分散度原来就较高的水稻土来说,削弱氧化铁的活化条件(例如避免过长的渍水时间)适当加强氧化铁的老化条件(排水、水旱轮作等)则有利于创造和保持水稻土良好的结构状况。

### 参 考 文 献

- [1] 陈家坊、赵诚斋、周正度, 1978: 苏州地区水稻土发僵田块耕层的土壤孔隙特性。土壤, 第3期, 81—85页。
- [2] 陈家坊、何群, 1979: 中性水稻土的胶体含量及其对土壤物理性质的影响。土壤, 第2期, 45—49页。
- [3] Alexandrova, L. N., 1960: On the composition of humus substances and the nature of organo-mineral colloids in soil. 7th. Intern. Cong. Soil Sci. Vol. 11: 74—81.
- [4] Arca, M. N. & Weed, S. A., 1966: Soil aggregation and porosity in relation to content of free iron oxides and clay. Soil Sci. 101: 164—170.
- [5] Bascomb, C. L., 1968: Distribution of pyrophosphate extractable iron and organic carbon in soils of various groups. J. Soil Sci. 19: 251—268.
- [6] Blume, H. P. & Schwertmann, U., 1964: Genetic evaluation of profile distribution of aluminum iron and manganese oxides. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 33: 438—444.
- [7] Mehra, O. P. & Jackson, M. L., 1960: Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays & Clay Minerals, 7: 317—327.
- [8] Oades, J. H., 1963: The nature and distribution of iron compounds in soils. Soil & Fert., 26: 69—80.
- [9] Schwertmann, U., 1964: Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammonium-oxalat-lösung. Z. Pfl. Düng. Bodenk., 105: 194—202.
- [10] Schwertmann, U., 1966: Inhibitory effect of soil organic matter on the crystallization of amorphous ferric hydroxide. Nature, 212: 645—646.
- [11] Smith, F. G. & Kidd, D. J., 1949: Hematite-goethite relations in neutral and alkaline solution under pressure. Am. Mineral, 34: 403—412.
- [12] Келлерман, В. В. и Цюрупа, И. Г., 1965: Источники подвижного Железа в почве. Почвоведение, № 10, 53—61.

## INFLUENCE OF TRANSFORMATION OF IRON OXIDES ON SOIL STRUCTURE

He Qun, Chen Jia-fang and Xu Zu-yi

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

### Summary

The transformation of iron oxides in soil in the course of submergence and drainage, and its influence on the soil structure is discussed on the basis of incubation experiment. The yellow brown earth, the red earth and the laterite were added with various amounts of dried milk vetch powder, and incubated under the submerged condition with and without percolation. After 8 months, the incubated samples were dehydrated at various intensity and samples without dehydration were used for check (Table 2).

The complexed iron and amorphous iron oxides contents of incubated samples were influenced obviously by the addition of organic matter, submergence and dehydration, but the influence of dehydrated intensity on the complexed iron content was insignificant (Table 3, 4 & 5).

The amounts of  $\text{OH}^-$  ions desorbed by replacement of  $\text{F}^-$  were decreased in order of laterite > red earth > yellow brown earth. Between the amounts of  $\text{OH}^-$  ion and crystalline iron oxides content ( $\text{Fe}_a - \text{Fe}_o$ ) there is positive correlation with a high significance ( $r = 0.940$ ,  $n = 24$ ). It appears that the essence of activation of iron oxides includes the reaction of hydroxy group ( $-\text{OH}$ ) on the surface of iron oxides converted into aquo group ( $-\text{OH}_2$ ).

Shrinkage rate of soil clod calculated by bulk density after air-drying and oven-drying ranged from 0% to 43% (by volume) and it depended markedly on the amorphous iron contents (Fig. 1).

For incubated samples of yellow brown earth and red earth, the shrinkage rates of soil clod correlated well with the apparent destruction rates ( $r = 0.60$ ,  $n = 20$ ). It indicates that shrinkage caused by excess amorphous iron oxides content is not favorable to the formation of waterstable aggregate. This assumption seems to be supported by the phenomenon that there is a significant positive correlation between the degree of activity of free iron oxides (represented by  $x$ ) and the apparent destruction rate of microaggregate ( $> 0.25$  mm, represented by  $y$ , then  $y = 13.5 x^{0.44}$ ,  $r = 0.68$ ,  $n = 35$ ).

Based on the facts mentioned above, it is considered that it is necessary to control the conditions of activation of iron oxides (e.g. prevention the soil from long term submergence) and to strengthen the conditions of ageing of iron oxides (e.g. drainage) for the paddy soils with a highly dispersity in order to facilitate the formation of good structure of the paddy soil.