

我国红壤中氧化铁形态及其特性和功能^{*}

马毅杰 陈家坊

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要 研究表明,红壤类土壤富含氧化铁,其中以游离氧化铁为主,其游离度反映出一定的地带特征。在所研究的土壤中,氧化铁和氧化铝是带可变电正电荷的氧化物型表面,而氧化硅是带可变电负电荷的表面。红壤类土壤氧化物表面具有专性吸附功能。氧化铁的含量及其活化度,在很大程度上影响土壤对铜离子的专性吸附。Zn、Ni 和 Co 几种离子共存时,土壤对其吸附量均比它们单个存在时吸附量高,反映出离子间的协助作用。

关键词 红壤;氧化铁;形态;特性;功能

我国南部地区的红壤类土壤主要包括红壤、黄壤、砖红壤、赤红壤等。南方红壤中的氧化铁含量较为丰富,并且主要存在于粘粒部分,与成土环境相关。不同的土壤类型具有不同的比例。氧化铁是土壤氧化物中最为活跃的部分,且有一定的数量,通常情况下是土壤中粘粒氧化物的主要贡献者。

氧化铁的着色、迁移及其随环境而变化的特征,在土壤剖面的发生和某些特征或特征层的形成中起着重要的作用,同时还因其表面特性所引起的对重金属离子和某些多价含氧酸根的专性吸附,对植物的微量营养元素的供应和调节,以及控制某些毒害元素进入食物链的速率,土壤粘粒部分中的氧化铁起着重要的作用,而且对层状粘粒矿物的掩蔽作用,也是不容忽视的。但是这些作用发挥的大小,又依赖于氧化铁的形态、数量及其活性。本文就我国南方红壤中氧化铁的形态及其特征和功能作一概述。

1 红壤中氧化铁形态及活性

土壤中的氧化铁来自母质的遗骸,但主要是成土过程中母质风化产物再淀积而成,所以它的数量和形态,显然是成土过程和成土环境的反映。对发育于玄武岩和花岗岩风化物质的砖红壤、赤红壤、红壤和黄壤(采自粤、闽、浙、皖等省)9个剖面共34层土壤的测定结果^①表明,土壤氧化铁形态及其含量,玄武岩发育的土壤全铁量(Fe_2O_3)均大于10%,而花岗岩的则小于6%。其剖面中的变异分析表明,玄武岩发育的砖红壤和赤红壤分异不明显,似与强烈的富铁铝化有关,而土壤质地粘重也影响物质在剖面中的移动。相同母岩的红壤则有微弱的移动,花岗岩发育的红壤和黄壤则有明显的移动,但也有变异不大的。

* 本文系国家自然科学基金资助项目(850828)的部分成果。

① 马毅杰等,红壤中粘粒矿物的组成及其物理化学性质。中国科学院南京土壤研究所编印,1988。

1.1 土壤游离氧化铁

对红壤类土壤游离氧化铁测定(DCB法)结果^①表明:(1)氧化铁是母质风化产物的再沉积,多集中在土壤中颗粒较细的部分(如粘粒)。土壤的游离氧化铁含量(Y)与土壤粘粒($< 2\mu\text{m}$)含量(X)呈极显著正相关($Y=0.16X-1.56, r=0.931, n=44$);(2)土壤铁的游离度有自南向北递减的趋势,反映出地带性特性,其顺序是砖红壤>赤红壤>红壤或黄壤;母质相同的几种红壤表层,其游离氧化铁和游离度与纬度呈显著负相关,与年平均温度和雨量则呈正相关^[1];(3)在同一地区不同母质发育的土壤,游离铁含量有较大的差异,福建南端花岗岩发育的红壤粘粒($< 1\mu\text{m}$)的游离氧化铁含量为8%,而附近玄武岩发育的红壤为14—15%^[2]。

某些红壤被辟为稻田之后,由于受到人为灌溉和施用有机肥的强烈影响,氧化铁在土壤剖面中的分异十分显著,且有明显的迁出土体的现象。研究表明,玄武岩和花岗岩风化物质发育的砖红壤、赤红壤和红壤辟为稻田之后,土壤全铁减少0.6—1.6个百分点,游离度减少2.4—16.0个百分点。但无定形铁却增加了0.04—0.70个百分点,活化度增加4.4—46.1个百分点^①。而铁在剖面各层次间的分异,则随熟化度的提高而增加。

1.2 无定形氧化铁

无定形氧化铁含量占游离铁含量的百分比表征着氧化铁的活性。应用Tamm法测定的结果^①表明,红壤类土壤中无定形铁的含量或氧化铁的活化度,其顺序似与游离度相反,即黄壤>红壤>赤红壤>砖红壤;在同一剖面中,除个别剖面之外,氧化铁的活化度均自下而上的增大,这与土壤有机质含量在剖面中分布的顺序是一致的,表明土壤有机质是促使氧化铁活化的重要因素之一^①。由此可见,土壤所处的生物气候带以及影响土壤水分和有机质积累的其它影响因素,都影响土壤氧化铁的活化度。

此外,红壤中能在提取无定形氧化铁和游离氧化铁的同时溶出的活性铝和硅也多分别在0.7%和0.5%以下。虽然如此,它们仍具有较大的活性,这是因为它们亦常以胶膜状包裹在其它颗粒的外表,从而具有较大的比表面。因此,红壤中所含这类活性组分的作用受到人们普遍的关注。

2 氧化铁对红壤表面特性的影响

应用吸附法^[3]和NaF法^[4]研究了土壤及其活性组分中可能存在的高岭土、无定形铝硅酸盐(合成)和氧化铁(合成)的表面结构特性和电荷特征,据此讨论红壤中氧化物表面特性及其亚表面的区分。

2.1 氧化物的表面结构特性的影响

业已证明,土壤胶体具有两种性质迥异的表面,即硅氧烷表面和水合氧化物型表面。前者是非极性的疏水表面,具永久电荷特征;后者即是具有极性的亲水表面,其与金属离子配位的羟基($-\text{OH}$)露出在外,以 $\text{M}-\text{OH}$ 示意,故又称羟基化表面。作为金属离子配位体的羟基或水合基,可以与F⁻离子或其它配位体发生交换而进入溶液^[3],虽然2:1型粘土矿物的破键处

^① 马毅杰等,红黄壤中粘粒矿物的组成及其物理化学性质。中国科学院南京土壤研究所编印,1988。

也属水合氧化物型表面,但可以为F离子置换的活性羟基和水合基数量很低,其密度则更低。无定形氧化铁的羟基释放量则最高。合成的氧化铁的测定结果表明,其中可为F离子置换的-OH数和-OH₂基数,均与其无定形铁含量呈极显著的正相关,r值分别为0.856和0.956(n=15)^[4],说明无定形铁是氧化铁中活性羟基的主要贡献者。而砖红壤应用DCB法去铁后羟基和水合基的数量未见降低,虽不能反证氧化铁是羟基的来源之一,但却进一步表明高岭土提供羟基化表面是不可忽视的。羟基化表面,即M-OH在酸性条件下可以转变为M-OH₂,并随pH的增高而逐渐解离其表面的质子。为了了解由表面结构特点所制约的这一化学行为,特将试样用<0.05mol L⁻¹HCl淋洗,使其为质子所饱和,而后用NaOH滴定其水分散体,计算出中和至pH 10时NaOH的需要量,以及中和至不同pH时NaOH的相对需要量(%)。结果表明,以硅氧烷表面为主的膨润土和黄棕壤的粘粒,NaOH需要量的大部分在体系pH中和至7.0时所消耗,而氧化铁则相反,几乎100%地消耗于体系pH被中和至7.0—10.0时,高岭土和砖红壤介乎其间,但前者近黄棕壤,后者则近氧化铁,说明不同表面的路易斯酸碱行为是各不相同的^[3]。

2.2 氧化物对土壤表面电荷的贡献^[5]

红壤和砖红壤经DCB法和20g L⁻¹Na₂CO₃处理后,去除了游离氧化铁和部分无定形氧化铝和氧化硅,其表面电荷性质发生了明显的变化。

2.2.1 对正电荷的影响

红壤和砖红壤去铁后,正电荷量明显减少。如pH3时,红壤和砖红壤被去除的正电荷量分别为1.3和2.6cmol(+)kg⁻¹,约去除54%左右。pH 8时,红壤的正电荷消失,砖红壤去除约0.8cmol(+)kg⁻¹,约减少57%。用20g L⁻¹NaCO₃处理后,发现体系pH在土壤的ZPC(红壤为pH3,砖红壤pH4)以下时,样本的正电荷有所增加,红壤甚微,而砖红壤约增加2.2cmol(+)kg⁻¹(在pH3时),这与掩盖正电荷表面的无定形氧化硅的去除有关。而pH在ZPC以上时,处理后的样本的正电荷则减少,这是无定形氧化铝的去除所致。如在pH7时,砖红壤正电荷减少1.4cmol(+)kg⁻¹,约减少58%,而红壤减少1.0cmol(+)kg⁻¹,正电荷消失。因此,在红壤和砖红壤样本中,氧化铁和氧化铝是带可变正电荷的氧化物型表面,而氧化硅是带可变负电荷的表面。

2.2.2 对负电荷的影响

上述两种处理均使土壤的负电荷数量明显增加。红壤的负电荷增加量比砖红壤大。并且在研究的pH范围内,红壤负电荷增加量值大致相似,如DCB和20g L⁻¹Na₂CO₃处理后,红壤负电荷分别平均增加2.5±0.4和3.8±0.4cmol(-)kg⁻¹,变异系数分别为0.15和0.10,pH影响不太明显,这可能与红壤中含有一部分2:1型矿物(如伊利石、蛭石)有关。由于游离氧化铁和无定形氧化铝的去除,使原来被铁、铝氧化物(尤其氧化铝)堵塞的永久负电荷位被释放^[6]。砖红壤的负电荷的增加量与pH相关,在低于氧化铁的ZPC时,增加较多;如在pH6时,两种处理使负电荷分别增加2.5和1.8cmol(-)kg⁻¹;而在高于ZPC时增加较少,这可能与砖红壤中氧化铁多以单粒存在有关,因氧化铁在其ZPC以上的pH时本身带负电荷。实际影响土壤负电荷的因素较复杂,有待进一步研究。

2.2.3 净电荷零点(ZPNC)

砖红壤的 ZPNC 因不同处理而变化。用 DCB 法处理后, ZPNC 从原土的 pH5.85 降到 pH2 以下。用 $20\text{g L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 处理后, 样本的 ZPNC 降为 pH4.15。这与带正电荷的铁、铝氧化物的去除有关。红壤均没有出现 ZPNC, 但净负电荷明显增加, 趋势同负电荷的情况相类似。

3 红壤对离子吸附特点及其氧化物的功能

红壤类土壤富含氧化铁为主的羟基化表面, 其主要功能是对氟离子和多价含氧酸根的专性吸附或化学沉积, 以及对重金属离子的非静电引力为机理的专性吸附。

3.1 土壤对阴离子的吸附和解吸^[4,7-10]

我们选用砖红壤和红壤及其矿物组分(如高岭土和合成的氧化铁), 研究了它们对磷酸根(H_2PO_4^-)、亚硒酸根(SeO_3^{2-})和氟离子(F^-)的吸附和解吸。研究表明, 三种阴离子的等温吸附各自均较好地拟合 Freundlich 和 Langmuir 方程式。

Se 的吸附量均随加入量增加而增加, 但由于矿物组成各异, 其吸附量差异显著, 其大小顺序是: 无定形氧化铁 > 针铁矿 > 砖红壤 > 黄棕壤 > 高岭土。这表明在土壤矿物组分中氧化铁所作的贡献较大, 尤其氧化铁含量较高的砖红壤和红壤吸附等温线, 显示出氧化铁在最初阶段对 SeO_3^{2-} 吸附快而强烈的特征, 而在去氧化铁之后, 这一特征随之消失。此外, 去除氧化铁后, 吸附量明显下降, 其中砖红壤降低 67 - 77%, 红壤为 85 - 94%。这表明 SeO_3^{2-} 的吸附, 不仅与氧化铁的含量有关, 而且与氧化铁的活化程度有关。

对于 F^- 和 H_2PO_4^- 吸附也有同样的趋势。但从研究资料来看, 砖红壤和无定形氧化铁对 F^- 的吸附拟合 Langmuir 公式, 而黄棕壤和针铁矿则拟合 Freundlich 公式。F 的解吸量均低于吸附量。

3.2 土壤对金属离子的选择性

土壤对重金属离子的专性吸附就是选择性的一种表现, 即土壤对重金属离子的吸附, 除交换吸附作用外, 更重要的是专性吸附。

3.2.1 对铜离子的吸附和解吸

从铜的吸附等温线资料^[11,12]来看, 对专性吸附而言, 在相同的浓度条件下黄泥土(太湖地区)和砖红壤吸附铜量较大, 红壤较小。如以最大吸附值相比较, 砖红壤和黄泥土专性吸附 Cu 分别为红壤的 3.1 和 3.0 倍。砖红壤和黄泥土吸附铜量的比值, 随着平衡溶液铜浓度增大不断上升, 在最低浓度时砖红壤吸铜量为黄泥土的 58%, 当平衡铜浓度达 2.88mg/ml 时, 二者趋于接近, 溶液浓度继续增大, 甚至出现砖红壤吸铜量稍超过黄泥土, 这可能与二者氧化铁活化度有关。三种土壤专性吸附铜分别用 $1\text{mol L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$ (松结合铜)和 $0.1\text{mol L}^{-1}\text{HCl}$ (紧结合铜)多次连续解吸结果表明, 松结合铜在 $1\text{mol L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液不断淋洗下解吸, 紧结合铜仅能为 $0.1\text{mol L}^{-1}\text{HCl}$ 解吸。因此, 可以想象两种不同方式解吸的专性吸附铜与土壤的结合机理、牢固程度以及对植物有效性可能有一定的差异。

两种解吸的专性吸附铜与平衡溶液浓度的关系明显不同, 砖红壤、红壤和黄泥土紧结合铜受其溶液浓度影响很小。松结合铜则随平衡溶液铜浓度增大而增加, 三种土壤均符合 Langmuir 方程, 相关系数都达极显著。三种土壤比较, 紧结合铜是砖红壤 > 黄泥土 > 红壤; 而松结

台铜则为黄泥土>砖红壤>红壤。其原因可能与土壤组成密切相关。Jarvis^[13]曾指出,在低浓度时土壤对铜离子的专性吸附,主要由于土壤中游离氧化铁含有对铜离子具有强亲和力的专吸附点所引起。Mckenzie^[14]、Forbes等^[15]都曾指出赤铁矿、针铁矿在体系pH低于电荷零点时,对铜离子表现强烈的专性吸附。因而砖红壤对紧结合铜的强烈系持能力,可能与其含有大量游离氧化铁,以及其他一些晶质和非晶质的氧化物有关。而在黄泥土专性吸附铜中,起作用的可能有有机质、氧化铁(特别是其中活性较大的无定形铁)和粘土矿物(水云母)。在铜浓度低时,有机胶体和氧化铁起作用可能大一些。但随着平衡溶液浓度增大,对铜亲和力较强的吸附点被占据后,水云母所起作用就显得重要起来。正如 McLaren^[16]曾指出的,虽然粘土矿物对铜离子专性吸附能力要比氧化物和有机质小,但由于它在土壤中的数量要比氧化物和有机质多,因此它所起的作用也是不能低估的。同时据他研究,水云母对铜的吸持力要比砖红壤中的高岭石大4倍多,这也可能就是黄泥土松结合铜比砖红壤大的原因。但红壤却不同,紧结合铜很低,专性吸附铜中以松结合态为主,推测这可能与有机质很低、游离氧化铁活化度也较低有关,这些都有待进一步证实。红壤和砖红壤所表现的明显差异,也可能与两种土壤的电荷性质不同有关。

3.2.2 土壤对重金属离子的竞争吸附^[17,18]

正如上述,土壤对离子的专性吸附就是选择性的一种表现。在专性吸附过程中,主要表现在重金属离子间的竞争和土壤对重金属离子的选择性。砖红壤、红壤和黄棕壤在含有等量的Zn、Ni和Co的硝酸盐(以 0.05mol L^{-1} 硝酸钙为支持电解质)的三元体系中,以及在Zn、Ni和Co单离子硝酸盐构成的一元体系中的等温吸附研究结果表明,土壤不论从三元体系中或一元体系中吸附金属离子,其吸附量与平衡液中离子浓度的关系都呈显著的直线正相关。最近陆雅海等人^[19]也取得同样的结果。

竞争吸附所表现的化学现象远比非竞争吸附复杂,吸附机制也不完全相同,其主要特点有:

(1) 吸附量明显增加:竞争吸附的吸附量和非竞争吸附相比有明显的差异。若以离子吸附量的平均值进行比较,竞争吸附的吸附量远大于非竞争吸附。其增值与土壤的风化度有关,土壤风化度越高,增量就越小。

(2) 吸附量的相对变化:若将两种不同体系的土壤吸附 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 量作为100,分别计算出离子占有的百分数,不同体系中其值的变化明显不同。 Zn^{2+} 的占有量在两种体系中均为首位,非竞争吸附尤其突出,这表明土壤对 Zn^{2+} 的亲合力强,其选择性远高于 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 。但是,土壤不同, Zn^{2+} 占有份额也有差异,其值的大小次序是:砖红壤>红壤>黄棕壤。但 Ni^{2+} 占有额的变化在不同体系里也有很大的差别。在竞争吸附中其序律为:黄棕壤>红壤>砖红壤,在非竞争吸附中则是:红壤>黄棕壤>砖红壤。而 Co^{2+} 的情况与 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 完全不同,不论是竞争吸附或非竞争吸附,其顺序皆为:黄棕壤>红壤>砖红壤。上述情况说明土壤的吸附特性,特别是吸附量主要取决于土壤的组成和理化特性,并与离子本性有关。

(3) 吸附特性的改变:土壤中的氧化铁有富集重金属离子的作用,其含量为判断重金属离子在土壤剖面中移动的重要指标和不可缺少的参数。土壤经去铁后,其吸附 Zn^{2+} 量均有明显下降。但在多种重金属离子相互竞争的情况下,其表现与非竞争吸附有显著不同,去铁后,除

个别试样外,土壤的吸附量不但无降低,反而有不同程度的增加。其中 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 增加更明显,而 Ni^{2+} 则不同,黄棕壤、红壤略有增加,砖红壤却下降 34.6%。表明 Ni^{2+} 对氧化铁有较强的亲和力。

4 结 语

(1) 红壤类土壤富含氧化铁,其中以游离氧化铁为主,其游离度反映出一定地带性特征,无定形含量均小于 1%,但影响氧化铁的活化程度。它的含量受水热条件的制约,土壤水分状况和有机质都是氧化铁活化的重要条件。

(2) 水合氧化物型表面可进一步区分为电荷性质完全不同的两类亚表面。在所研究的样本中,氧化铁和氧化铝是带可变正电荷的亚表面,而氧化硅是带可变负电荷的表面。

(3) 由于氧化物表面所具有的功能,使红壤类土壤具有一些与北方土壤不同的吸附特性。重要功能之一就是专性吸附。砖红壤和红壤对 $H_2PO_4^-$ 、 SeO_3^{2-} 和 F 的最大吸附量可达 2.0mg/g 土的 P 或 Se 或 F。其主要贡献者为氧化铁和高岭土。这些吸附的阴离子的置换率变动在 4 - 100%,其大小次序大体上是高岭土 > 黄棕壤 > 红壤 > 砖红壤 > 无定形氧化物 > 针铁矿。

(4) 土壤中氧化铁的含量及其活化度,在很大程度上影响土壤对铜离子的专性吸附。紧结合铜是砖红壤 > 黄泥土 > 红壤;松结合铜则是黄泥土 > 砖红壤 > 红壤。造成这些差异的原因可能与土壤性质、氧化物、有机质和粘土矿物组成等不同有关。

(5) Zn 、 Ni 、 Co 几种离子共存时,土壤对其吸附量均比它们单个存在时吸附量高,反映离子间的协助作用。

参 考 文 献

- 1 蒋梅茵,杨德涌.玄武岩发育的几种红壤的矿物特征.土壤学报,1991,28:268-275
- 2 马毅杰,罗家贤.我国红黄壤的矿物特性.土壤,1993,23(3):123-128
- 3 汤丽雅,陈家坊.土壤胶体中氧化物表面性质的初步研究.土壤学报,1987,24(4):306-311
- 4 邵宗臣,陈家坊.土壤和氧化物对氟化物的吸附和解吸.土壤学报,1986,23(3):236-242
- 5 邵宗臣.土壤中水合氧化物型表面化学区分. I. 表面电荷.土壤学报,1990,27(2):159-165
- 6 Herrera R, Garcia Miragaya J, Mayarga O. Agrochimica, 1980, 24:403-409
- 7 赵美芝.土壤和粘土矿物对亚硝酸盐的吸附和解吸.土壤学报,1991,28(2):139-145
- 8 赵美芝,陈家坊.土壤对磷酸离子($H_2PO_4^-$)吸附的初步研究.土壤学报,1981,18(1):71-79
- 9 赵美芝.几种土壤和粘土矿物上磷的解吸.土壤学报,1988,25(2):156-163
- 10 赵美芝.影响土壤中硒有效性的若干因素.土壤,1991,23(5):236-240
- 11 武玫玲.土壤对铜离子的专性吸附及其特征研究.土壤学报,1989,26(1):31-41
- 12 陈家坊,武玫玲.苏南地区水稻土表观络合能力的初步研究.土壤学报,1979,16(2):138-144
- 13 Jarvis S C. J. Soil Sci., 1981, 32:257-269
- 14 McKenzie R M, Aust J. Soil Res., 1980, 18:61-71
- 15 Forbes E A, Posner A M, Quirk J P. J. Soil Sci., 1976, 27:154-166
- 16 McLaren R G, Crawford D V. J. Soil. Sci. 1973, 24:443-452
- 17 虞锁富.土壤对重金属离子的竞争吸附.土壤学报,1991,28(1):50-57
- 18 虞锁富.有机质和陪伴离子对土壤吸附 Zn 的影响.土壤,1990,22(3):118-122
- 19 陆雅海,朱祖祥等.针铁矿对重金属离子竞争吸附研究.土壤学报,1996,33(1):78-83