

有机质与铁对红壤胶体等电性质的影响*

蒋剑敏 沈壬水

(中国科学院土壤研究所)

红壤中的土壤胶体主要是带两性电性的,其酸、碱胶体的组成密切受到自然条件和人为因素的影响,并反映土壤肥力特性。因此,研究红壤中两性胶体的组成、变化及其形成条件,是有一定的实践和理论的意义。

红壤的胶体组成中,以腐殖酸及铁、铝最易改变。等电性质的研究,不仅可以反映酸、碱胶体的组成,还可以了解土壤发育过程中两性胶体的变化概况。Mattson^[1,2]曾用电泳研究土壤胶体的等电性质。以后,Toth^[3],Kobo^[4],Hosoda^[5]等也曾从事过这方面的研究。

本文拟就第四纪红色粘土所发育的红壤进行土壤胶体的等电性质的研究,并用模拟试验研究有机质与铁对红壤胶体等电性质的影响。

样品及方法

研究样品采自江西省进贤县第四纪红色粘土所发育的红壤,计有旱地表层土样一个(乌土),水田表层土样二个(黄泥田及乌泥田),并以第四纪红色粘土作对照。

模拟试验系在第四纪红色粘土中,加入一定量的有机质,并调节水分情况,分别模拟红壤旱地及模拟红壤水田。现将处理简述如后。

(1) 模拟红壤旱地。红色粘土中加红花草(过20筛孔的干草)2%,混匀,加自来水使土壤湿度达到田间持水量的60%,然后在室温条件下放置10天,晒干;再重复加有机质及水(数量和办法同上),如是共重复4次。

(2) 模拟渗漏弱的红壤水田。红色粘土加红花草2%,淹水10天,用水以倾倒法洗二次,晒干;也重复处理4次。

(3) 模拟渗漏强的红壤水田。红色粘土加红花草2%,淹水10天,用稀酸(0.05N HCl)以倾倒法洗一次,水洗一次,晒干;同样重复处理4次。

(4) 处理2不加有机质的对照。

(5) 处理3不加有机质的对照。

样品处理从1961年8月17日开始,到11月18日为止,前后共三个月。

上述土壤样品和模拟土壤样品都分别用钠质研磨法分散,然后以沉降法提取其小于1微米的粘粒和胶体部分,并用0.05N HCl处理成H-Al质,以蒸馏水洗至无氯离子反应,配成万分之四的胶体悬液,吸取一系列悬液,加入不同量酸、碱后,稀释成万分之二的胶体悬液,测其电泳速度。

电泳速度用仿制的Mattson微电泳仪^[6,7]测定。仿制的电泳仪以铂丝作电极,电极间

* 工作在于天仁先生指导下进行;参加工作的尚有姚玉成,蒋正琦两同志;土壤有机质、全氮等系本所分析室测定;稿成后,蒙熊毅先生大力斧正,特此志谢。

距离为 9.7 厘米。测定时施入直流电压为 80 伏，在显微镜下反复测定其经过 180 或 80 微米路程的电泳时间，通常每一样品重复测定 10 次以上，取其平均数求出电泳速度，并按 Helmholtz-Perrin 公式计算电动电位：

$$\zeta = \frac{4\pi\eta V}{HD} 300^2$$

ζ ——电动电位， η ——粘度， V ——电泳速度， H ——电位梯度， D ——介电常数。

另外，用各种试剂依次提取土壤中的各种形态的铁。以 pH7 N NH₄Ac 提取代换性铁，以 pH8—8.5 0.1 M Na₂P₂O₇^[8] 提取松结合态铁（即与矿物松结合的有机质中的铁），pH6 6% H₂O₂^[9] 破坏有机质后用 4% Na₂SO₄ 提取紧结合态铁（与粘土矿物紧密结合的有机质中的铁），并以 pH 5.8—6.0 4% Na₂S₂O₄ 及 0.05 N HCl^[10] 交替提取留下的无定形铁。各级提取液作必要处理后，用磷钼比色法测铁，对土壤样品同时用铝试剂测铝，过碘酸钾法测锰^[11]。主要样品都作三个重复。其余项目按常法测定。

结果及讨论

(一) 红壤胶体的等电性质

第四纪红色粘土中胶体的等电性质与红色粘土所发育红壤中土壤胶体相比较，有显著的差异（图 1），红壤中胶体的等电点向酸方移动，其移动程度似因熟化情况而定。

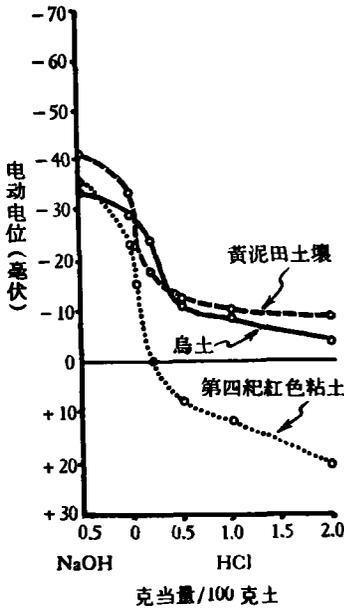


图 1 几个红壤胶体的等电点

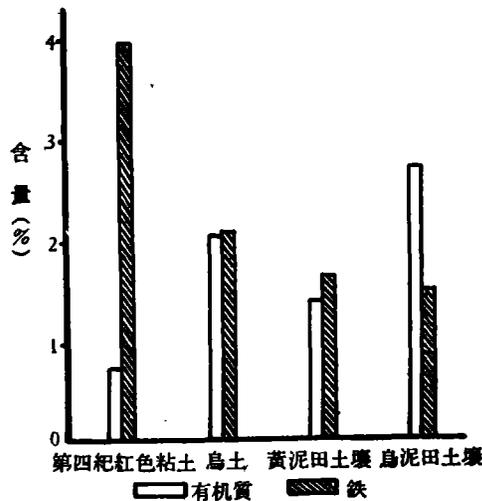


图 2 红壤中有机质与铁的含量

上述土壤等电点的改变主要原因在于两性胶体中酸胶体的增加和碱胶体的减少。红壤两性胶体中的酸胶体有铁、铝硅酸盐，硅酸盐，腐殖质（以酸胶体为主）等。碱胶体中有铁、铝、锰、钛等三氧化物等。由于动植物残体的累积和有机肥料的施用，红壤中的酸胶体可能渐有增加，而雨水的淋洗及灌排的影响，可减少三氧化物等碱胶体。在研究的红壤胶体中，酸胶体内以腐殖质的变化较大，碱胶体内以铁的变化较为显著，图 2 示土壤中

有机質含量及无定形鉄总量的变化。

为了研究碱胶体与有机矿質的复合情况,依次提取代換性鉄、松結态鉄、紧結态鉄及无定形鉄(表 1)。

表 1 紅壤中各种鉄的含量* (毫克/百克土)

| 提 取 剂** | 第四紀紅色粘土 | 烏 土 | 黄泥田土壤 | 烏泥田土壤 |
|----------|---------|------|-------|-------|
| 醋酸鉍 | 1.0 | 1.3 | 4.1 | 3.5 |
| 焦磷酸鈉 | 9.8 | 22.3 | 29.1 | 31.0 |
| 双氧水与硫酸鈉 | 2.6 | 22.0 | 4.0 | 4.2 |
| 次亚硫酸鈉与盐酸 | 3930 | 2010 | 1570 | 1420 |
| 合 計 | 3940 | 2060 | 1600 | 1460 |

* 提取方法:土水比为 1:6,用离心机提取,先用 pH 7N NH_4Ac 提 5 次,繼用 pH 8—8.5 0.1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 提 5 次和 10% Na_2SO_4 提 1 次,再用 6% H_2O_2 去除有机質后用 10% Na_2SO_4 提 1 次,最后将土水比增大到 1:10,用 pH 5.8—6 4% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (40—45°C 作用 15 分钟)及 0.05N HCl (40—45°C 作用 3 分钟)交替各提取 5 次。

** 醋酸鉍提取为代換性鉄,焦磷酸鈉提取为松結态鉄,双氧水与硫酸鈉提取为紧結态鉄,次亚硫酸鈉与盐酸提取为无定形鉄。

紅壤表层的无定形鉄的含量比紅色粘土少,特别是紅壤水田表层土壤无定形鉄量比第四紀紅色粘土少 60% 左右,显然是水漬作用下鉄質还原而被淋失^[12]。在紅壤表层中,无定形鉄减少的同时,有部分鉄与有机質相結合,水田紅壤中約有 35 毫克,旱地紅壤中約 44 毫克,而第四紀紅色粘土则仅 13 毫克。水田紅壤中的松結态鉄較多,旱地紅壤中松結态鉄与紧結态鉄的含量大致相等。水田紅壤中的代換性鉄比旱地紅壤为高。由此,可以得到这样的印象:即第四紀紅色粘土經過成土过程,碱胶体中的鉄活化,除大部分淋失而外,一部分进入有机矿質复合体中起桥梁作用,一部分进入双电层的扩散层起代換作用。

用上述方法提出鋁質(表 2)。紅壤中无定形鋁(不完全)的含量也是第四紀紅色粘土中比紅壤表层为多,結合态鋁也是紅壤表层中为多,但代換性鋁的含量則是第四紀紅色粘土中比紅壤表层多,与代換性鉄的分布情况相反。

表 2 紅壤中各种鋁的含量* (毫克/百克土)

| 提 取 剂 | 第四紀紅色粘土 | 烏 土 | 黄泥田土壤 | 烏泥田土壤 |
|----------|---------|------|-------|-------|
| 醋酸鉍 | 44.8 | 3.2 | 11.1 | 4.5 |
| 焦磷酸鈉 | 未测 | 未测 | 未测 | 未测 |
| 双氧水与硫酸鈉 | 1.8 | 25.0 | 2.5 | 12.8 |
| 次亚硫酸鈉与盐酸 | 254 | 224 | 194 | 194 |

* 提取法同表 1。

再用上述方法提取錳質(表 3)。从錳的总量来看,紅壤表层比第四紀粘土都較多,特别是旱地紅壤含量最高。用双氧水及焦磷酸鈉提取出的錳量,也是以紅壤表土中含量最高,这可能是由于双氧水可还原 MnO_2 或者是土壤中产生部分的 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^[13,14]。代換性錳也是紅壤表层中較多,特别是水田紅壤中含量較高。

总之,由第四紀紅色粘土发育的紅壤表层中两性胶体的有机質及鉄、鋁等都发生变化,因而引起等电点的变化。在两性胶体变化的同时,有一部分鉄、鋁对土壤有机矿質复

表3 紅壤中各种猛的含量*(毫克/百克土)

| 提 取 剂 | 第四紀紅色粘土 | 烏 土* | 黄泥田土壤 | 烏泥田土壤 |
|----------|---------|------|-------|-------|
| 醋酸铵 | 0.5 | 3.0 | 5.6 | 4.9 |
| 焦磷酸鈉 | 0.0 | 4.2 | 0.0 | 1.2 |
| 双氧水与硫酸鈉 | 0.4 | 15.3 | 0.6 | 19.0 |
| 次亚硫酸鈉与盐酸 | 6.2 | 23.0 | 3.7 | 9.1 |
| 合 計 | 7.1 | 45.5 | 9.9 | 34.2 |

* 提取法同表1。

合体起联結的作用。

(二) 有机質与鉄对紅壤等电性质的影响

为了解有机質及水漬作用对紅壤胶体等电性质的影响,曾进行模拟試驗,在大盆鉢中用6或12公斤第四紀紅色粘土作施用有机質及漬水处理(詳見样品及方法部分),三个月后,有机質的变化,示如表4。

表4 模拟土壤中碳氮的变化

| 项 目 | 对 照 | 不 加 有 机 質 | | 加 有 机 質 | | 湿润与风干交替处理(1)** |
|----------|-------|-------------------|--------|---------|--------|----------------|
| | | 淹 水 与 风 干 交 替 处 理 | | | | |
| | | 水洗(4) | 稀酸洗(5) | 水洗(2)† | 稀酸洗(3) | |
| 有机質(%) | 0.68 | 0.41 | 0.42 | 3.21 | 3.63 | 1.96 |
| 全氮(%) | 0.095 | 0.049 | 0.056 | 0.201 | 0.193 | 0.150 |
| 碳氮比(C/N) | 3.84 | 4.86 | 4.35 | 9.25 | 10.8 | 7.74 |

* 处理 (1)模拟紅壤旱地, (2)模拟渗漏弱的紅壤水田, (3)模拟渗漏强的紅壤水田, (4)处理2的不加有机質的对照, (5)处理3不加有机質的对照。

模拟試驗中虽曾施入8%的有机質(每次2%紅花草,共加4次),但經漬水处理后,留存的有机質却只有2—3.6%,分解了6.7—5.1%,相当于总量的77—59%。此外,紅色粘土中的有机質,在未加有机質的漬水对照处理中也有减少的趋势。从表4中也可以看

表5 模拟土壤中鉄的变化*(毫克/百克土)

| 提 取 剂 | 对 照 | 不 加 有 机 質 | | 加 有 机 質 | | 湿润与风干交替处理(1)** |
|----------|------|-------------------|--------|---------|--------|----------------|
| | | 淹 水 与 风 干 交 替 处 理 | | | | |
| | | 水洗(4) | 稀酸洗(5) | 水洗(2) | 稀酸洗(3) | |
| 醋酸铵 | 0.8 | 痕跡 | 痕跡 | 5.3 | 24.0 | 1.0 |
| 焦磷酸鈉 | 6.7 | 2.3 | 1.3 | 1.8 | 2.5 | 1.8 |
| 双氧水与硫酸鈉 | 2.5 | — | — | 4.4 | 4.6 | 5.7 |
| 次亚硫酸鈉与盐酸 | 3800 | 3900 | 3600 | 3600 | 3500 | 3800 |

* 应用簡化的提取法:土水比为1:30,仍用离心机提取,先用pH7 N NH₄Ac提2次,繼用pH8—8.5 0.1 M Na₄P₂O₇提2次和10% Na₂SO₄提一次,再用6% H₂O₂去除有机質后用10% Na₂SO₄提一次,最后将土水比增大到1:50,用pH 5.8—6.4% Na₂S₂O₄(40—45°C作用15分钟)及0.05N HCl(40—45°C作用3分钟)交替各提取2次。

** 处理同表4。

出,模拟紅壤旱地中有机質的保存量远不如模拟紅壤水田中多,前者仅保存 2%,后者却能保存 3.2—3.6%,这附带証明漬水有助于土壤中有机質的积累。但是在淹水条件下所积累的有机質,其氮素含量較少,表 4 中說明模拟紅壤水田有机質的 C/N (約 9.3—10.8) 比旱地紅壤(7.7)为大。从对照处理中,也可看到漬水处理中有机質的 C/N 較未漬水处理的稍高。

模拟試驗中,碱胶体中鉄的变化,列于表 5。

从表 5,可以看出,有机質有促进鉄質还原及淋失的作用,加入有机質的处理中,特别是漬水后代換性鉄增加很多。

如上所述,第四紀紅色粘土加入有机質及經過漬水处理,可使两性胶体的組成发生一定的变化,即酸胶体中腐殖酸的增加与碱胶体中鉄的減少。因此,胶体的等电性质也要发生相应的变化(图 3)。

第四紀紅色粘土經過水漬处理,鉄質碱胶体減少,就会引起等电点向酸方轉移(图 3a),其轉移程度与鉄質的淋失多少有关。如紅色粘土中施入有机質,再經過水漬处理,更促使胶体等电点

向酸方移动(图 3b)。土壤胶体組成中鉄碱胶体的減少,不仅影响等电性质,还改变土壤緩冲能力和阴离子吸收能力^[15-17]。在碱胶体減少的同时,有机部分中鉄、鋁含量的增加,可引起“有机-无机化合物”的产生^[18],促进土壤第二組微团聚体的形成^[19,20]。

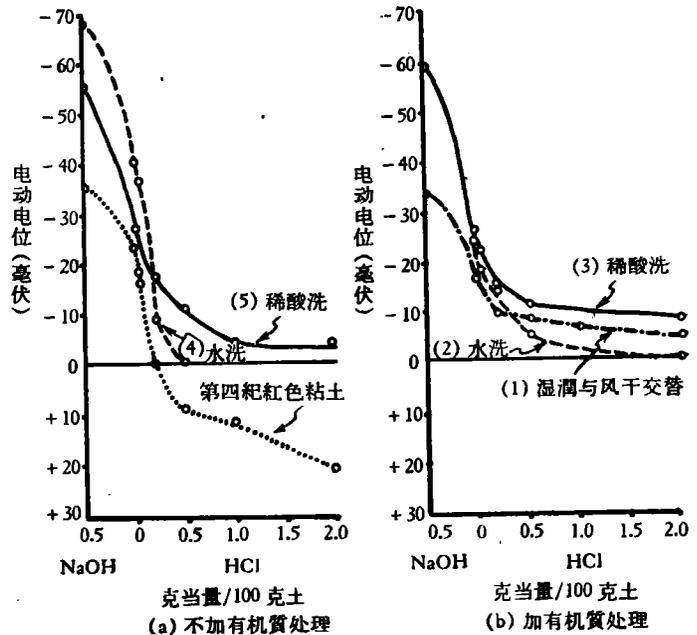


图 3 模拟土壤中等电点的变化

結 論

1. 紅壤两性胶体的等电点,主要是由于两性胶体組成的不同,因土而异。
2. 酸胶体中有机質的增加,或碱胶体中鉄的減少,使等电点向酸方移动。
3. 碱胶体中的鉄質,在其減少的同时,有一部分可进入有机矿質复合体,起桥梁作用。

参 考 文 献

- [1] Mattson, S.: 1926. The relation between the electrokinetic behavior and the base exchange capacity of soil colloids. J. Amer. Soc. of Agron. **18**: 458—470 and 510—512.
- [2] Mattson, S.: 1933. The laws of soil colloidal behavior: 12. The amphoteric nature of soils in relation to aluminium toxicity. Soil Sci. **36**: 229—243.
- [3] Toth, S. J.: 1942. Flocculation and electrokinetic behavior of two deferrated soil colloids. Soil Sci. **53**: 265—272.

- [4] Kobo, K. et al.: 1950. Studies on the maturing process of newly reclaimed soils. 3. Change of B. Ex. C. and isoelectric point in the maturing process. J. Sci. Soil Man. Japen. **21**: 112.
- [5] Hosoda, K., Takata H. and Ogihara T.: 1957. Studies of changes in the colloid-chemical composition of the black soil of Japen. 1. Characteristics of the zeta potential and solubility of aluminium in soils of the Daisen region. Soil and Fertilizers **22**: 11.
- [6] Mattson, S.: 1928. Cataphoresis and the electrical neutralization of colloidal material. J. Phys. Chem. **32**: 1532—1552.
- [7] Mattson, S.: 1933. Cataphoresis. An improved cylindrical cell. J. Phys. Chem. **37**: 223—227.
- [8] Александрова, Л. Н.: 1960. О Применении пирофосфата и натрия для выделения из почвы свободных гумусовых веществ и их органо-минеральных соединений. Почв. 2: 90—97.
- [9] Кауричев, И. С., Кулаков Е. В. и Нозбрунова Е. М.: 1960. О природе комплексных железо-органических соединений в почв. Доклады советских почвоведов к VII международному конгрессу в США. 137—142.
- [10] Mitchell, B. D. and Mackenzie R. C.: 1954. Removal of free iron oxides from clay. Soil Sci. **77**: 173—184.
- [11] Sandell, E. B.: 1950. Colorimetric determination of traces of metals. Second edition. New York.
- [12] Верягина, К. В.: 1953. К характеристике процессов оглеения почв. Труды Ин-та Почв. Том. 41, 198—250.
- [13] Dion, H. G. and Mann P. J. G.: 1946. Three-valent manganese in soils. J. Agric. Sci. **36**: 239—345.
- [14] Сердобольский, И. П.: 1950. Влияние почвенных условий на превращения соединений марганца. Труды Ин-та Почв. 33: 192—216.
- [15] Toth, S. J.: 1937. Anion adsorption by soil colloids in relation to changes in free iron oxides. Soil Sci. **44**: 299—314.
- [16] Toth, S. J.: 1939. Effect of free oxide removal on some properties of soil colloids. Soil Sci. **48**: 385—401.
- [17] 于天仁: 1950. 砖红壤的磷酸固定作用及其与游离铁的关系。中国土壤学会会志第一卷第三、四期, 第 187—191页。
- [18] Александрова, Л. Н.: 1960. Органо-минеральные соединения и органо-минеральные коллоиды в почве. Доклады советских почвоведов к VII международному конгрессу в США. 130—135.
- [19] Тюлин, А. Ф.: 1949. Влияние процессов коллоидно-химического растворения несиликатных полуторных окислов в некоторых черноземах на эффективность удобрений. Труды ВИУАА. Вып. 29: 113—123.
- [20] Тюлин, А. Ф.: 1958. Органо-минеральные коллоиды в почве, их генезис и значение для корневого питания высших растений. АН СССР Москва.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ЖЕЛЕЗА НА ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СВОЙСТВО КОЛЛОИДОВ КРАСНОЗЕМОВ

Цзян Цзян-минь и Чэнь Жэнь-шуй
(Почвенный институт АН КНР)

(Резюме)

1. Вследствие того, что составы амфолитоидных коллоидов красноземов различных типов бывают различны, положения изоэлектрических точек коллоидов отличаются друг от друга.

2. Повышение количества органических веществ в ацидоидных коллоидах или уменьшение количества железа в базойдных коллоидах заставляет изоэлектрическую точку передвигаться в кислую сторону.

3. При уменьшении количества железа в базойдных коллоидах часть железа, входящая в органо-минеральный комплекс, играет большую роль в связывании их.