第16卷 第2期　　土 壤 学 报　　Vol. 16, No. 2
1979 年 5 月　　ACTA PEDOLOGICA SINICA　　May, 1979

土壤电化学性质的研究

VI. 红壤对离子的吸附特点与其电荷性质的关系

张效年 蒋能慧 邵宗臣 潘淑贞 张畹根
（中国科学院南京土壤研究所）

由于红壤类土壤的化学性质和粘土矿物组成的特点，使这类土壤具有明显的两性性质。红壤的两性性质首先表现在它的电荷特征上，即同时带有负电荷和正电荷，在一定条件下可显现出等电点（张效年等，1964；蒋剑敏等，1962）。因此红壤对离子的吸附特点也表现出两性性质。红壤的电荷性质和离子吸附特点，与红壤的一系列化学和物理性质有密切关系，是剖析土壤肥力的重要方面，而且也对合理施肥等技术措施有参考意义。本文是从离子的种类、浓度和介质的 pH 等方面，探索红壤对阳离子和阴离子的吸附特点及其与红壤的电荷性质的关系。

一、标本和方法

（一）供试标本

1. 砖红壤。　采自广东省徐闻县，系由玄武岩风化壳发育的底土。pH5.2，含有机质近 1.0%，含游离氧化铁（Fe_2O_3）14.9%。粘土矿物组成以高岭石、三水铝石和氧化铁为主（张效年等，1958）。

2. 红壤。　采自江西省进贤县，由第四纪红色粘土发育的底土。pH4.9，含有机质极少，含游离氧化铁（Fe_2O_3）8.2%。其粘土矿物组成以结晶不良的高岭石为主，并含有多量伊利石及少量蛭石和混层矿物。

（二）试验方法

1. 负电荷和正电荷。　用 Schofield（1949）的方法测定。

2. 离子吸附量。　称取一定量的烘干标本，置于锥形瓶中，加入溶液，土液比为 1:20。在室温下震荡 3 小时，静置过夜，吸取上部清液测定 pH 值和离子含量。原溶液中离子的含量减去与土壤平衡后清液中离子的含量，即为该种离子的吸附量。

3. 不同 pH 的阳离子溶液的配制。　低 pH 的溶液系用含有同种阴离子的酸调配；高 pH 的溶液系用电解质溶液与浓度相同的含同种阳离子的碱以不同比例配合而成。

4. 不同 pH 的阴离子溶液的配制。　高 pH 的溶液，系用含有同种阳离子的碱调配；低 pH 的溶液用电解质溶液与浓度相同的含有同种阴离子的酸以不同比例配合而成。

5. pH 值。　用玻璃电极法测定。

6. NH_4^+ 离子。 用水蒸汽蒸馏，硼酸吸收法。
7. K^+ 离子。 用火焰光度计法。
8. Cl^- 离子。 用 $AgNO_3$ 电位滴定法。
9. $SO_4^=$ 离子。 用 EDTA 络合滴定法。

二、结 果

(一) 供试土壤的电荷性质

图 1 为红壤的电荷—pH 曲线，图 2 为砖红壤的电荷—pH 曲线。从图看出，红壤和砖红壤都同时带有负电荷和正电荷，红壤的负电荷较砖红壤为多，而正电荷则较砖红壤为少。在低于 pH 4 时，两种土壤的负电荷数量受 pH 的影响很小（pH 2 时电荷量有所减少），可视为土壤的永久负电荷。在 pH 4 以上时，负电荷随 pH 的升高而增加，这就是土壤的可变负电荷。红壤的永久负电荷为每百克土 7.4 毫克当量，而砖红壤者仅为 3.3 毫克当量。两种土壤的可变负电荷数量则相反，由 pH 4 升高到 pH 7.4 时，红壤的可变负电荷每百克土仅 2.2 毫克当量，而砖红壤却高达 4.7 毫克当量。正电荷随 pH 的升高而减少。红壤的正电荷在 pH 2 时，每百克土为 2.8 毫克当量，pH 升高到 7.4 以上时消失；砖红壤的正电荷在 pH 2 时为 5.8 毫克当量，pH 升高到 7.4 时仍有 1.2 毫克当量。

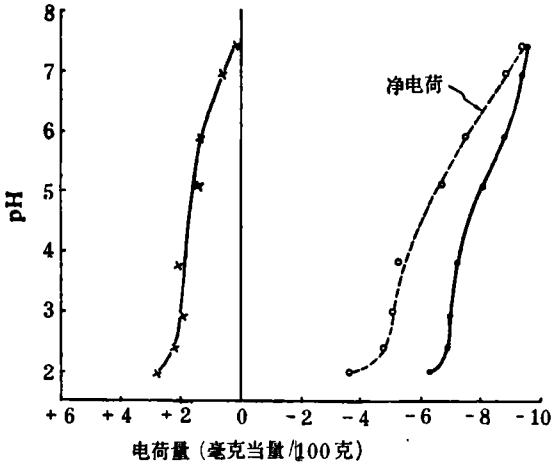


图 1 红壤的电荷—pH 曲线

由于两种土壤带有的正、负电荷数量不同，所以二者的等电性质也有所不同。从图 1 看出，红壤的负电荷远多于正电荷，所以在所研究的 pH 范围内都带有净负电荷，未显现出等电点。从图 2 看出，砖红壤在 pH 低时正电荷多于负电荷，即带有净正电荷，pH 高时又变为带净负电荷，其等电点在 pH 4.7 左右。

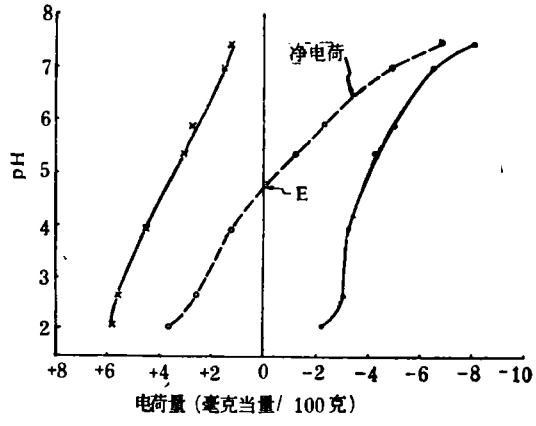
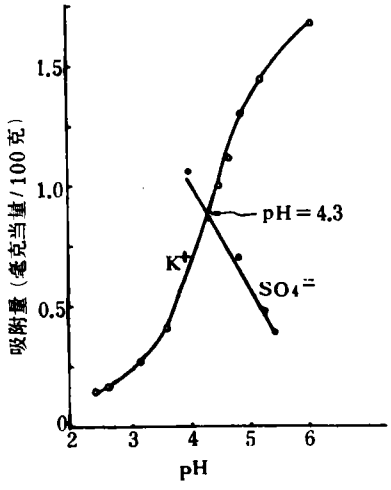


图 2 砖红壤的电荷—pH 曲线
（E 为等电点，pH=4.7）

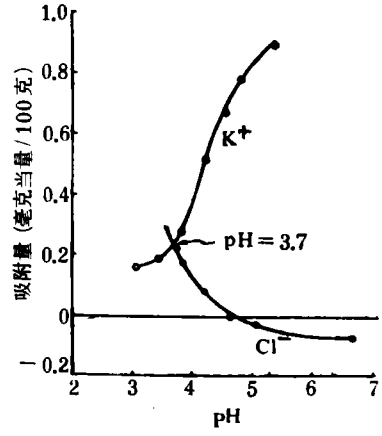
(二) 阳离子的吸附特点

从图 3 和图 4 看出，红壤和砖红壤对 K^+，NH_4^+ 等离子的吸附量都是随 pH

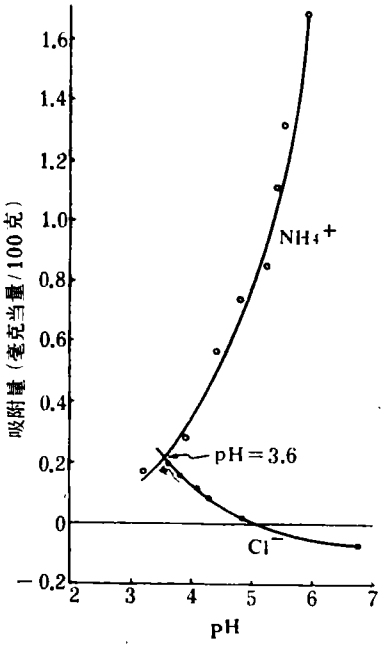
的升高而增大。对浓度相同的同种阳离子，在同一pH 条件下红壤的吸附量较砖红壤大，两种土壤的这种差别随 pH 的升高而表现得更为突出。例如，对 0.01 N NH_4Cl 溶液中 NH_4^+ 离子的吸附，在 pH 4 时砖红壤的吸附量每百克土为 0.7 毫克当量，红壤为 1.7 毫克当量；当 pH 升高到 6 时，砖红壤吸附 1.8 毫克当量，而红壤吸附 6.1 毫克当量。离子的浓度对吸附量有显著影响，浓度高时吸附量(毫克当量/百克土)也多，但相对吸附量(吸附量



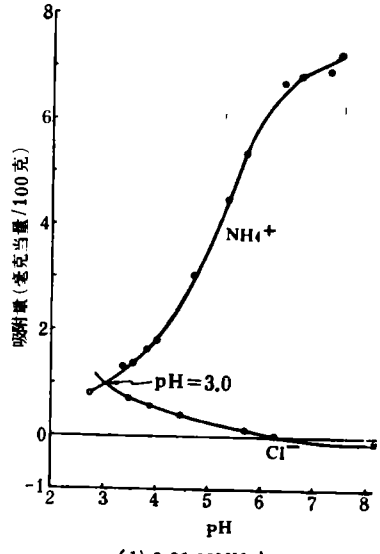
(a) 0.001 N K^+和$SO_4^=$



(b) 0.001 N K^+和Cl^-

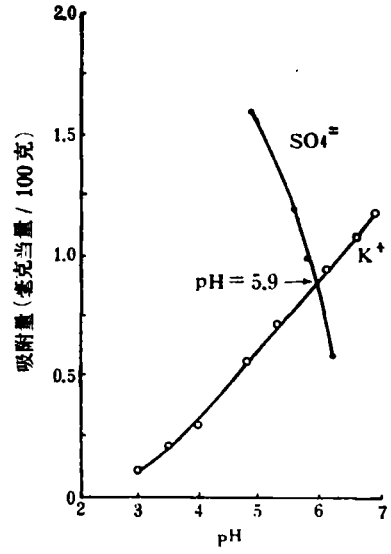


(C) 0.001 N NH_4^+和Cl^-

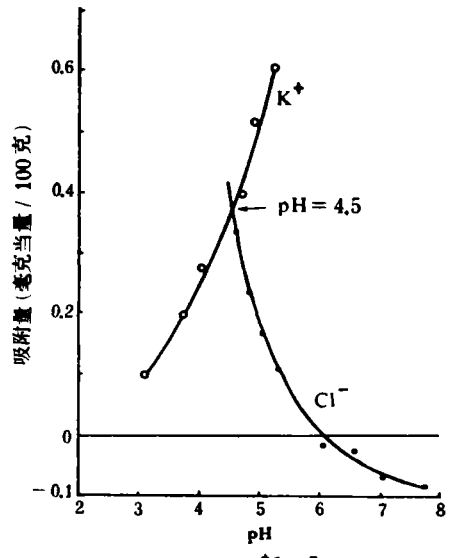


(d) 0.01 N NH_4^+和Cl^-

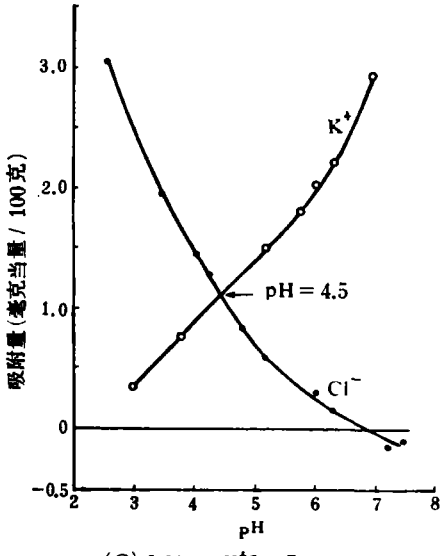
图 3　红壤对阳、阴离子的吸附



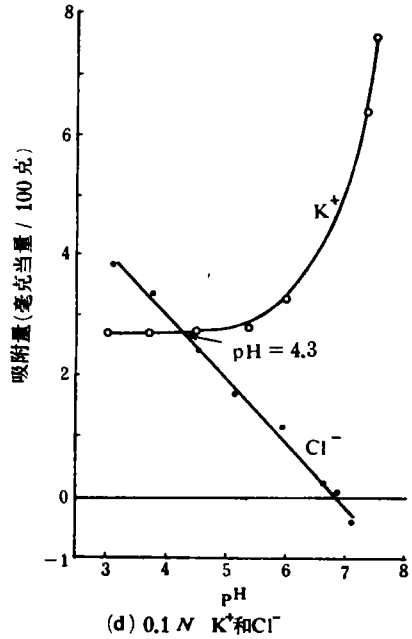
(a) 0.001 N K^+和$SO_4^=$



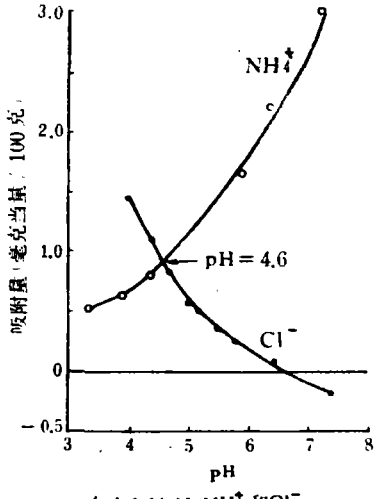
(b) 0.001 N K^+和Cl^-



(C) 0.01 N K^+和Cl^-



(d) 0.1 N K^+和Cl^-



(e) 0.01 N NH_4^+和Cl^-

图 4　砖红壤对阳、阴离子的吸附

占溶液含量的百分数)则低，并随 pH 的升高而更为显著。例如，砖红壤对 0.01 N 和 0.001 NKCl 溶液中 K^+ 离子的相对吸附量，在 pH 4 时分别为 5% 和 13%，而 pH 升高到 5 以后分别增大到 7% 和 26%。红壤对 0.01 N 和 0.001 N NH_4Cl 溶液中 NH_4^+ 离子的相对吸附量，在 pH 4 时分别为 9% 和 18%，当 pH 升高到 5.5 时，其相对吸附量分别为 25% 和 65%(图 5)。在同一pH 时，不同的相伴阴离子对阳离子的吸附量的影响，对两种供试土壤表现稍有不同，对红壤来说，从 K_2SO_4 溶液中吸附的 K^+ 离子量较从 KCl 溶液中吸附的 K^+ 离子量明显地为多(图 3a，3b)，从砖红壤来看，电解质浓度为 0.01N 时，从 K_2SO_4 溶液中吸附的 K^+ 离子量 (图 7) 比从 KCl 溶液中吸附的 K^+ 离子量 (图 4c)为多，但对 0.001 N 的电解质溶液，相伴阴离子为 $SO_4^=$ 和 Cl^- 离子时 K^+ 离子 (图 4a，4b) 和 NH_4^+ 离子的吸附量未表现出明显的差异。

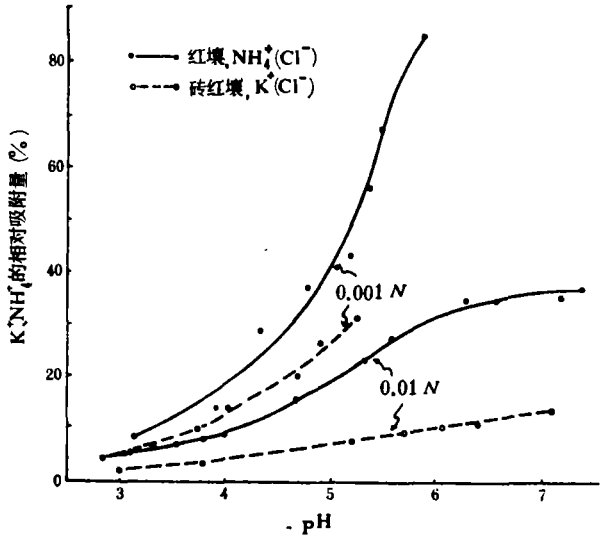


图 5　红壤和砖红壤对不同浓度 NH_4^+、K^+ 离子的相对吸附量

(三) 阴离子的吸附特点

从图 3 和图 4 看出，砖红壤和红壤在 pH 低时对 Cl^- 和 $SO_4^=$ 离子有吸附作用，其吸附量随 pH 的降低而增加。电解质溶液的浓度增大，土壤对阴离子的吸附量增加。两种土壤对 $SO_4^=$ 离子的吸附量比对 Cl^- 离子的吸附量显著为多。就两种土壤而言，在可比较的情况下，砖红壤对 Cl^- 和 $SO_4^=$ 离子的吸附量远较红壤者为多。

土壤对 Cl^- 离子的吸附量随 pH 的升高而减少，当 pH 高到一定数值时，土壤不再吸附 Cl^- 离子，超过此 pH 值则出现负吸附。Cl^- 离子从正吸附到负吸附的转变点的 pH 可以称为 Cl^- 离子的“零吸附点”。土壤对 Cl^- 离子吸附所表现出来的零吸附点的高低与 Cl^- 离子的浓度和土壤种类有关，从图 3 看出，红壤对 Cl^- 离子的吸附，在 0.001 N NH_4Cl 和 KCl 时，二者的零吸附点相近，均在 pH 4.6—5.0 之间，但在 0.01 N NH_4Cl 时零吸附点升高为 pH 6.5 左右，可见 Cl^- 离子浓度增大时红壤对 Cl^- 离子的零吸附点 (pH)升高。从图 4 看出，砖红壤对 Cl^- 离子的零吸附点受相伴阳离子 (NH_4^+ 或 K^+) 的影响较小；浓度稀时受离子浓度的影响明显，浓度大时则不明显，例如，在 0.001 N，0.01 N 和 0.1 N 的 KCl 溶液中的零吸附点 (pH) 分别为 6.0，6.9 和 6.9。从两种土壤来看，浓度稀时零吸附点有明显不同，浓度大时两种土壤差别不大。例如，Cl^- (NH_4^+) 离子浓度为 0.001 N 时，砖红壤的零吸附点 (pH) 在 6 左右，而红壤在 5 左右，浓度增大到 0.01 N 时两种土壤的零吸附点皆在 6.5 左右。

砖红壤去铁后在 0.01 N 溶液中对 $SO_4^{=}$ 的吸附量显著减少（图 7），对 Cl^- 离子也有同样情况，且更为突出。例如，在 pH 4 时砖红壤原土吸附 Cl^- 离子每百克土近 1.5 毫克当量，而去铁后仅吸附 0.05 毫克当量，pH 3 时也不过 0.2 毫克当量。去铁砖红壤对 Cl^- 的零吸附点（pH）从原土的 6.6 降到 4.6。

（四）等离子点

随着 pH 的升高，土壤对阴离子的吸附量减少，对阳离子的吸附量增多，在一定 pH 时吸附的两种离子的数量相等，这个 pH 值可以称为该土壤的等离子点。红壤类土壤具有

表 1 红壤和砖红壤的等离子点pH

电解质浓度（N）	KCl	NH_4Cl	K_2SO_4
红 壤			
0.001	3.7	3.6	4.3
0.01	—	3.0	—
0.1	—	<3.0	—
砖 红 壤			
0.001	4.5	4.4	5.9
0.01	4.5	4.6(2.5)*	5.2(3.2)*
0.1	4.3	—	—

* 括号内为去除氧化铁后的数据

等离子点是红壤对离子吸附的重要特点，也是红壤具有两性性质的特征指标之一。等离子点与电解质的种类、浓度以及土壤的电荷性质有密切关系。红壤和砖红壤对不同浓度电解质的等离子点的部分结果示于图 3 和图 4，图中两条曲线的交点即为等离子点（pH）。全部结果列于表 1。

三、讨 论

（一）离子吸附与电荷性质的关系

土壤对阳离子的吸附不是取决于土壤的静负电荷，而是受负电荷的制约，砖红壤在其等电点（pH4.7）以下带有静正电荷（图 2），但仍能吸附阳离子就是有力的证明。土壤对阳离子的吸附量也应受土壤正电荷的影响。红壤的负电荷数量较砖红壤为多，所以在相同条件下吸附的阳离子数量也较多。

土壤对阴离子的吸附不是取决于土壤的静正电荷，而是主要取决于土壤的正电荷，但与土壤的负电荷也有密切关系。红壤在研究的范围内带有静负电荷，砖红壤在其等电点 pH 以上时也是带有静负电荷，但它们对阴离子仍有吸附能力，这就说明正电荷的作用，而介质 pH 升高时可出现对 Cl^- 离子的负吸附，则表明负电荷的影响。土壤的正电荷随 pH 的升高而减少，故其吸附的阴离子数量也表现了同样的变化。土壤中的游离氧化铁是土壤产生正电荷的主要物质，当去除游离氧化铁后正电荷大大减少，所以对阴离子的吸附也显著减少。由于游离氧化铁在低 pH 时对土壤正电荷的贡献较 pH 高时为大，去铁后在低

pH 时有更多的正电荷被消除掉，所以，对阴离子吸附的减少量比 pH 较高时为甚（图 7）。

（二）电解质浓度影响离子吸附的原因

电解质浓度影响土壤对离子吸附的机理还不完全清楚。近年来有人试图用胶体扩散层的理论来解释。带电荷的土壤表面可分为电化学性质不同的两种类型，一种是带有恒表面电荷的极化表面，例如，具有永久电荷的粘土层片，另一种是具有恒表面电位的非极化可逆表面，例如，能够产生可变正、负电荷的表面。大多数土壤两种类型的表面都有(Arnold, 1977)。高风化度的热带土壤含有多量铁、铝氧化物，是以具有恒表面电位的非极化可逆表面为主（Van Raij, 1972; Morais 等, 1976），这种表面上的电荷密度(σ)既决定于溶液的 pH 值，也决定于介质中被吸离子的浓度。根据扩散层的理论，它与被吸离子的浓度 (n) 的平方根成正比例，即 $\sigma = K\cdot\sqrt{n}$，其中 K 为常数（Van Olphen, 1977）。这应该是溶液离子浓度影响离子吸附的重要原因。根据扩散层理论，扩散层的厚度与溶液的离子浓度的平方根成反比，当浓度减小时扩散层厚度增大，扩展到一定程度后土粒表面上相邻近的正电荷的扩散层和负电荷的扩散层的一部分可能彼此重叠，使部分正、负电荷相互抵消，减少了对阴、阳离子的吸附，这是离子浓度影响离子吸附的又一可能原因。Barber 和 Rowell（1972）通过自己的工作认为两种机理同时起着作用。

（三）pH 对离子吸附的影响

从离子吸附的试验结果看出，红壤和砖红壤对阳离子的吸附量随 pH 的升高而增大，对阴离子的吸附量随 pH 的降低而增大。离子吸附量随 pH 而变的这种趋势，与两种土壤的电荷数量随 pH 而变的趋势相同。那么，pH 改变时吸附离子的增减是否完全取决于土壤电荷数量的增减？我们根据土壤的电荷—pH 曲线（图 1, 2）及有关离子的吸附曲

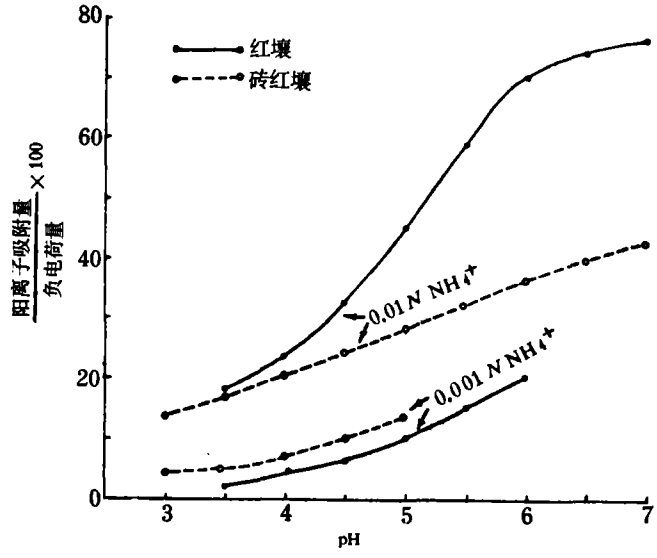


图 6　pH 对阳离子吸附的影响

线，计算出不同 pH 时吸附阳离子量占负电荷量的百分数，并绘成图 6 。从图 6 可以看出，红壤和砖红壤吸附阳离子数量占负电荷数量的百分数，在不同 pH 时不是常数，而是随 pH 的升高而增加。同样，两种土壤吸附阴离子的数量占土壤正电荷数量的百分数也不是常数，而是随 pH 的降低而增加。例如，砖红壤对 0.01 N Cl^- 离子吸附时，在 pH 5、4和 3 时分别为 22%，33% 和 46%。由此看出，pH 对离子吸附的影响主要是 pH 变化本身的直接影响，而通过改变表面电荷所产生的间接影响是较为次要的。

（四）关于 Cl^- 离子的负吸附和零吸附点

土壤对 Cl^- 离子的吸附状况，主要决定于土壤正电荷的吸引力和负电荷的排斥力的相对大小，吸引力大于排斥力时 Cl^- 离子表现为正吸附，反之，表现为负吸附。当土壤对 Cl^- 离子的吸引力和排斥力相等时，土壤对 Cl^- 离子的吸附量为零，此时的 pH 值即为“零吸附点”。由于土壤产生电荷的机理、电荷在土壤细粒上的分布状况、外界环境条件对正、负电荷的影响以及两种电荷的相互作用等问题的机理甚为复杂，所以对 Cl^- 离子的吸附特别是负吸附还难于清楚阐明。从所得结果推断，似乎 Cl^- 离子的负吸附的大小在很大程度上与土壤的有效负电荷密度的大小有关，而零吸附点则与有效正、负电荷密度的相对比值有关。红壤对 Cl^- 离子的零吸附点随电解质浓度的减小而显著降低，砖红壤的零吸附点则受电解质浓度的影响相对较小，这一现象试作如下解释：电解质浓度变低时，土壤的正电荷点和负电荷点的扩散层增厚，并部分地相互重叠，致使有效正电荷和有效负电荷成等当量地减少。红壤的负电荷比正电荷多得多，因而有效正、负电荷成等当量减少后，其有效负电荷密度与有效正电荷密度的比值比电解质浓度较高时的比值明显为大，这就意味着土壤在较低浓度的电解质溶液中，对 Cl^- 离子的排斥力相对地显著增大，而对 Cl^- 离子的吸引力相对地显著减小，所以电解质浓度变稀时零吸附点随之降低。砖红壤的正电荷与负电荷相差不多，有效正、负电荷因扩散层重叠而成等当量减少后，其有效负电荷密度与有效正电荷密度的比值的变异相对较小，所以电解质浓度对砖红壤的零吸附点的影响也相对较小。

砖红壤去除游离氧化铁后正电荷显著减少，其负电荷密度与正电荷密度的比值较原土显著增大，所以砖红壤去铁后其零吸附点显著降低。

（五）关于等离子点

1. 电解质种类的影响。 不同的电解质由于其阳离子或阴离子的价数、大小以及离子的水化程度等的不同，其与土壤的亲和力也有差异，因此对红壤的等离子点的影响也不同。从表 1，图 3a 和图 3b 看出，红壤对 0.001 N K^+ 和 $SO_4^=$ 离子吸附时，等离子点 pH 为 4.3，而对同浓度的 K^+ 和 Cl^- 吸附时等离子点 pH 为 3.7。从表 1 和图 4a，图 4b 看出，砖红壤吸附 0.001 N K^+ 和 $SO_4^=$ 所表现出来的等离子点 pH 为 5.9，而对同浓度的 K^+ 和 Cl^- 则为 4.5。可见，电解质的一种离子相同而另一种离子的价数不同时，对土壤的等离子点有显著影响。当阴离子不同时，价数高者的等离子点 pH 也较高，这是由于阴离子价数愈高吸附的量也大而引起的；同理，当阳离子不同时，价数高者的等离子点 pH 应较低。NH_4^+ 和 Cl^- 以及 K^+ 和 Cl^- 均为 1:1 型电解质，且 NH_4^+ 和 K^+ 离子的半径相近，所

以这两种电解质无论对红壤还是砖红壤几乎具有相同的等离子点。

2. 电解质浓度的影响。　电解质浓度对土壤等离子点的影响因土而异。对于红壤，电解质浓度增加时等离子点降低，例如对 NH_4^+ 和 Cl^- 离子吸附时，浓度在 0.001 N，0.01 N 和 0.1 N 时的等离子点 pH 分别为 3.6、3.0 和小于 3.0（表 1，图 3c，图 3d）。对于砖红壤，不同浓度的 K^+ 和 Cl^- 离子对砖红壤的等离子点没有明显影响（表 1，图 4b，4c，4d），但吸附 K^+ 和 $SO_4^=$ 离子时则随浓度的增加等离子点降低，例如，浓度为 0.001 N 时等离子点 pH 是 5.9（图 4a），浓度增加到 0.01 N 时等离子点 pH 降低到 5.2 左右（图 7）。

两种土壤所反映出来的电解质浓度与等离子点的关系，可能由于红壤的等离子点都大大高于其等电点，在等离子点附近时，红壤带有的负电荷比正电荷显著为多，当电解质浓度增大时，红壤对阴、阳离子的吸附量也增加，但阳离子的增加量多于阴离子的增加量，致使等离子点降低。砖红壤对 K^+ 和 Cl^- 离子及 NH_4^+ 和 Cl^- 离子的等离子点与砖红壤的等电点极接近，在等离子点时，砖红壤所带的正、负电荷也相差甚微，电解质浓度变化时对阴离子和阳离子吸附量的影响也极相近，所以 1:1 型电解质的浓度变异对等离子点的影响很小。砖红壤对 1:2 型电解质（如 K_2SO_4）吸附时，由于其等离子点高于其等电点，在等离子点时土壤的负电荷多于正电荷，浓度的变异对其等离子点有较明显的影响，电解质浓度增高则等离子点降低。

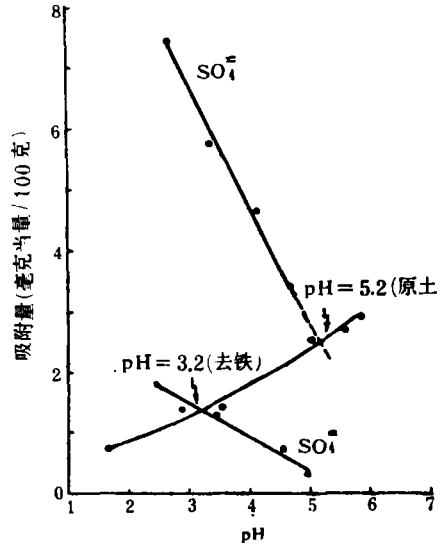


图 7　砖红壤去铁前后的等离子点（pH）
（0.01 N K^+ 和 $SO_4^=$）

3. 与土壤电荷性质的关系。　从图 3，图 4 和表 1 看出，红壤和砖红壤对不同浓度的不同电解质所表现出来的等离子点的变化是不同的，这与两种土壤的电荷性质有关。砖红壤比红壤带有更多的正电荷，因此，砖红壤比红壤吸附较多的阴离子，其结果使得砖红壤的等离子点高于红壤。前面曾提到的电解质浓度对不同土壤的等离子点产生不同的影响，这也与两种土壤的电荷特征密切相关。

4. 游离氧化铁的影响。　为了了解游离氧化铁对砖红壤的等离子点的影响，用酸性草酸铵—日光曝晒法去铁，电析纯化后测定了不同 pH 时的阴离子吸附量。由于氧化铁对砖红壤吸附阳离子的影响不大，所以仍用去铁前的阳离子吸附量求其等离子点。砖红壤去铁前对 0.01 N K^+ 和 $SO_4^=$ 离子吸附时的等离子点 pH 在 5.2 左右，去铁后降低到 3.2 左右（图 7）。对 0.01 N NH_4^+ 和 Cl^- 离子吸附时的等离子点去铁前为 4.6，去铁后降为 2.5 左右（表 1）。这就表明游离氧化铁可使土壤的等离子点显著升高。

（六）红壤的离子吸附特点在土壤肥力上的意义

1. 合理施肥。　红壤吸附阳离子的数量较其他土壤为少，虽然阳离子吸附量随溶液

中离子浓度的增大而增多，但相对吸附量却减少，因此，从保肥效果来看，"少量多次"的施肥原则应比"多量一次"的效果好。养分阳离子（如铵、钾）的相伴阴离子为 $SO_4^{=}$ 时吸附的量比相伴阴离子为 Cl^- 时为多，所以红壤上施用硫酸盐肥料比施用氯化物肥料可能淋失少些。

2. 土壤管理。 一切能增加土壤负电荷的措施都能增加阳离子吸附量，其中土壤 pH 值的改变具有重要的实际意义。当采用施石灰以提高酸性红壤的 pH 或红壤灌水后土壤 pH 的提高，都能大大提高红壤的保肥能力，将红壤的 pH 从自然 pH 提高一个单位，其保肥能力常常可以提高一倍以上。

3. 红壤保肥性能的测定。 长期以来一直用 pH 7 的中性盐浓溶液测定土壤的阳离子交换量，作为土壤保肥能力的一个指标。但是实际上，一般红壤的 pH 值多在 6 以下，在自然条件下土壤溶液浓度的数量级多在 0.001 *M* 左右。从本工作的结果来看，红壤吸附离子的数量受溶液的浓度和 pH 的影响很大，因此，一般长期使用的常规方法所测得的红壤的阳离子交换量大大高于田间土壤实际的阳离子吸附量，因而不能代表红壤在自然条件下实际的保肥能力。较为合理的方法应该是，选用与土壤溶液的浓度相当，pH 值相近的电解质溶液平衡土壤，以吸附的阳离子数量作为红壤保肥性能的一个指标。

摘 要

本文报道了广东的砖红壤和江西的红壤的电荷性质和在不同 pH 条件下对不同浓度的阴、阳离子的吸附，讨论了离子吸附与电荷性质的关系。

砖红壤和红壤同时带有负电荷和正电荷（砖红壤的等电点在 pH 4.7 左右），因而同时吸附阳离子和阴离子。阳离子的吸附取决于土壤的负电荷；阴离子的吸附取决于正电荷，而不是取决于静电荷。

pH 对离子吸附的影响，主要是 pH 变化的直接影响，其次是通过改变表面电荷所产生的间接影响。电解质浓度增加时离子吸附量增大，但相对吸附量（占溶液中离子数量的%）减小。

红壤对 $SO_4^{=}$ 离子的吸附量大于对 Cl^- 离子的吸附量。pH 较高时 Cl^- 出现负吸附。土壤去除游离氧化铁后，只在 pH 很低时才吸附极少量 Cl^- 离子。

吸附等量阳离子和阴离子时的 pH 称为等离子点。对 1:2 型电解质的等离子点高于 1:1 型者；1:2 型电解质浓度增大时土壤的等离子点降低；1:1 型电解质浓度增大时江西红壤的等离子点降低，而砖红壤者不变。在相同情况下，砖红壤的等离子点较江西红壤者为高。土壤去除游离氧化铁后等离子点显著下降。

参 考 文 献

张效年、李庆逵，1958：华南土壤的粘土矿物组成。土壤学报，第6卷，178—192 页。
张效年、蒋能慧，1964：土壤电化学性质的研究 III. 红壤胶体的电荷特征。土壤学报，第 12 卷，120—131 页。
蒋剑敏，沈壬水，1962：有机质与铁对红壤胶体等电性质的影响。土壤学报，第 10 卷，355—360 页。
Arnold, P. W., 1977: Soil science and the search for unifying concepts. J. Soil Sci., 28:393—402.
Barber, R. G. and Rowell, D. L., 1972: Charge distribution and the cation exchange capacity of an

iron-rich kaolinitic soil. J. Soil Sci., 23:135—146.

Chao, T. T. et al., 1965: Exchange reactions between hydroxyl and sulphate ions in soils. Soil Sci., 99:104—107.

Morais, F. I., Page, A. L. and Lund, L. J., 1976: The effect of pH, salt concentration, and nature of electrolytes on the charge characteristics of Brazilian tropical soils. J. Soil Sci. Soc. Amer., 40:521—527.

Schofield, R. K., 1949: Effect of pH on electric charges carried by clay particles. J. Soil Sci., 1: 1—8.

Van Olphen, H., 1977: An introduction to clay colloid chemistry. Wiley Interscience, N. Y.

Van Raij, B. and Peech, M., 1972: Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 36:587—593.

STUDIES ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SOILS VI. ADSORPTION OF IONS BY RED SOILS IN RELATION TO THE ELECTRIC CHARGE OF THE SOIL

Zhang Xiao-nian, Jiang Neng-hui, Shao Zong-chen,
Pan Shu-zheng and Zhang Wan-gen
(Nanjing Institute of Soil Science, Academia Sinica)

Summary

In order to study the adsorption of cations and anions by red soils in relation to the electric charge of the soil, electrolyte solutions of KCl, NH_4Cl and K_2SO_4 in concentrations of 0.001, 0.01 and 0.1 *N* were equilibrated with soil samples at different pH. Two soil samples were used for the study, one was red earth with a permanent negative charge of 7.4 m.e. per 100 gms. and a positive charge of 2.8 m.e. per 100 gms. at pH 2 and the other was a lateritic soil with a permanent negative charge of 3.3 m.e. per 100 gms. and a positive charge of 5.8 m.e. per 100 gms. (iso-electric point at about pH 4.7)

The pH at which a soil showed neither positive adsorption nor negative adsorption for Cl^- ions was called the point of zero adsorption of the soil under the specified conditions. This point was thought to be closely related to the relative magnitude of the effective positive charge density and the effective negative charge density of the soil. It was shown that the point of zero adsorption for the lateritic soil was higher than that for the red earth. The point decreased with the decrease of ion concentration for the red earth, whereas ion concentration had no remarkable effect on the lateritic soil.

The pH at which a soil adsorbed equal amounts of cations and anions was called the iso-ionic point of the soil. Besides the electric charge of the adsorbent, this point was also strongly affected by the valence type and the concentration of electrolytes. The iso-ionic point for 1:2 type electrolyte was higher than that for 1:1 type electrolyte. In the former case the point decreased with the increase of concentration, while in the latter case the point practically unchanged irrespective of the change in concentration for the lateritic soil although for the red earth the point decreased with the increase of concentration too.

The removal of free iron oxides from the soil resulted in the decreases of both the point of zero adsorption and the iso-ionic point as a consequence of the decrease of positive charge.

It was found that although both the electric charge and the adsorption of cations or anions were strongly affected by the pH of the solution, the effected extent were different. When expressed as the ratio of adsorbed cations to the amount of negative charge or the ratio of adsorbed anions to the amount of positive charge of adsorbent, the former increased with the increase of pH and the latter increased with the decrease of pH. It thus seems to imply that besides the change of electric charge of the soil, pH also plays an important direct effect on ion adsorption.