

土壤电化学性质的研究

X. 红壤胶体的表面性状和离子专性吸附对 表面电荷性质的影响

张效年 赵安珍

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

根据可变电荷和永久电荷共存的土壤体系的模式,研究了一个砖红壤和一个红壤胶体的表面电荷特性。

由于两种土壤胶体的矿物成分和铁铝氧化物的含量不同,砖红壤胶体的 pH_0 值、ZPNC 和 IEP 都高于红壤胶体者。红壤胶体的永久负电荷量多,其 pH_0 与 ZPNC 的差值也大。

土壤加3%的有机质淹水培育4个月后,胶体的腐殖质含量增加不足0.5%,对胶体的 pH_0 的影响不明显。

砖红壤胶体用磷酸盐或硅酸盐处理后,表面正电荷减少,负电荷增多, pH_0 值和 IEP 都降低。磷酸盐的效应较硅酸盐为甚。

不同浓度的 KCl 溶液中存在少量 SO_4^{2-} 时,砖红壤胶体的正电荷减少,负电荷增加,ZPNC 和 pH_0 值降低;如存在少量 Ca^{2+} ,则 pH_0 值升高。以单一的 K_2SO_4 为支持电解质时, pH_0 值较 KCl 者为高。

一、引 言

红壤是热带、亚热带地区的高度风化的土壤,含有大量的铁铝氧化物,其电荷特点是可变电荷甚多,属可变电荷土壤。由于电荷特性对土壤的一系列性质有重要意义,近十几年来对可变电荷土壤的电荷特性进行了不少工作。有些研究者^[2,7,12,19,26,29,30]沿用 Schofield (1949) 创建的离子吸附法,研究并发现土壤的正、负电荷的变化与土壤的粘土矿物组成以及铁铝氧化物和有机质的含量等密切相关,也受介质的 pH 和电解质的种类及浓度的影响。1972年 van Raij 和 Pecch^[28]认为,高度风化的土壤与纯氧化物相似,其表面都是可变电荷表面,因此,引用研究纯氧化物的表面化学性质的理论和方法研究这类土壤,用电荷零点来表征土壤的电荷特点,为研究开辟了新的途径。此后,不少研究者^[4,9,10,11,14-16,18,7]应用这一理论和方法进行了工作。

但是,可变电荷土壤一般都同时带有或多或少的永久电荷,实际上是一种两类电荷共存的体系。因此,用电位滴定法测求电荷零点的方法研究土壤时出现了某些混乱^[21,24,25],1980年 Uehara 和 Gillman 提出了一种模式来表征可变电荷和永久电荷共存的土壤的表面电荷特征。根据这个模式,土壤具有两个电荷零点。一个是可变电荷组分的电荷零点,以 pH_0 表示,用电位滴定法测定。另一个是整体土壤中各类电荷的净电荷零点 (ZPNC),用离子吸附法测定。在 25°C 时,永久电荷 (σ_p)、1:1 型电解质浓度 (n) 和 ZPNC、 pH_0 之间的关系如下式:

$$\sigma_p = -1.67 \times 10^{-6} n^{1/2} (\text{pH}_0 - \text{ZPNC})$$

应用这一模式可较好地表征土壤的表面电荷特征。

可变电荷土壤胶体的表面电荷特征与表面性状密切相关, 胶体的表面性状的改变应将其电荷性质产生影响^[1,2]。但过去这方面的工作不多。关于离子专性吸附对胶体电荷的影响虽有报道, 但多以各种氧化物为研究对象^[6,17,20,22], 而且各个作者所得到的电荷变化的方向和程度的结果也不完全相同^[6,8,14,17,18,22], 考虑到土壤胶体表面性状的改变和电解质种类对表面电荷性质的影响既有理论意义, 也有一定的实践意义, 本文研究了人为改变胶体表面性状或不同的专性离子存在时砖红壤胶体和红壤胶体的 pH_0 、ZPNC 和 IEP (等电点) 的变化, 以了解电荷性质的变化规律。

二、标本和方法

(一) 标本 选用了两种土壤。一为砖红壤, 采自广东徐闻的底土。二为红壤, 采自江西进贤的底土。将砖红壤原土二份各加 3% 紫云英干粉, 一份淹水培育 4 个月后用稀盐酸 (0.05N) 洗两次。另一份湿润培育 4 个月。红壤仅有淹水培育一种处理。超声波分散后, 提取小于 1 微米的胶体, 电渗析成氢(铝)质, 在 60℃ 烘干, 磨细, 过 100 孔筛。

为了制得磷酸盐或硅酸盐处理的砖红壤胶体, 取部分胶体, 加入 0.05M NaH_2PO_4 或 0.05M Na_2SiO_3 溶液(土液比约为 1:10), 平衡一天, 倾去上部清液, 重复处理一次。用水洗, 并低压电渗析成氢(铝)质。

(二) 方法 电位滴定曲线和 pH_0 值: 用 0.1, 0.01, 0.001M KCl 为支持电解质, 土液比为 1:5。在一系列的悬液中分别加入不同量的酸或碱, 经常摇动, 平衡三日后测悬液的 pH 值。加入的酸或碱量减去相应的“空白”值, 为土壤吸附的 H^+ 或 OH^- 量。由于 H^+ 和 OH^- 是体系中唯一的决定电位离子, 所以吸附的 H^+ 量即为正电荷量, 吸附的 OH^- 量即为负电荷量。以吸附的 H^+ 量和 OH^- 量对 pH 作图, 三种不同浓度电解质时的吸附曲线相交于一点, 此点的 pH 值即为 pH_0 值。

正、负电荷和 ZPNC: 用一定浓度而 pH 不同的 KCl 溶液以 1:5 土液比平衡土壤, 三日后按 Schofield 的方法测量吸附的 K^+ 和 Cl^- 量, 分别视为负电荷和正电荷量。在同一坐标图上以电荷量对 pH 作图, 二线交点的 pH 即为 ZPNC。

ζ-电位: 用 Model 500 激光电泳仪测定。

三、结果和讨论

(一) 胶体的表面电荷与矿物组成的关系

从两个土壤胶体的滴定曲线(图 1) 可见, 红壤胶体的 pH_0 值为 3.5, 在吸附零点线的酸方, 距滴定零点远, 三条吸附曲线的斜度大。砖红壤胶体的三条吸附曲线的斜度小, 交点只稍偏离滴定零点, 其 pH_0 值为 3.8, 较红壤者高。

ZPNC 是表征土壤胶体的净电荷与 pH 的关系的一个指标。从前述的公式可以看出, ZPNC 随电解质浓度而变。从图 2 看出, 红壤胶体在 0.005M KCl 溶液中的 ZPNC 为 3.4, 而在 0.05M KCl 中降为 2.7。从图 3 可见, 砖红壤胶体的 ZPNC 在 0.1M KCl 溶液中为 3.7, 表明红壤胶体的净负电荷量较砖红壤大。

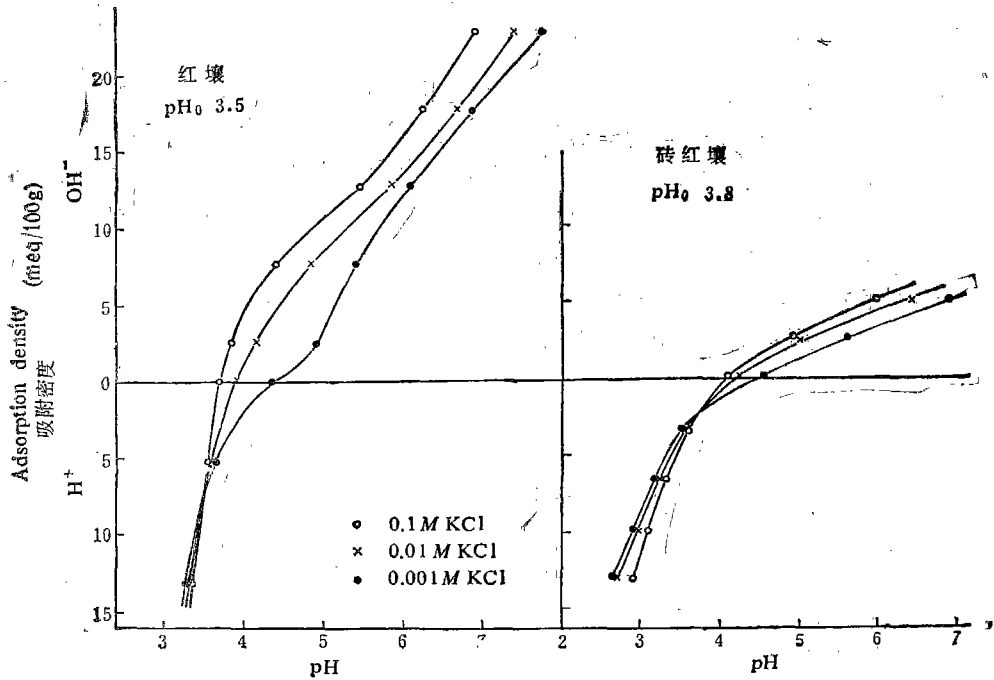


图1 红壤和砖红壤胶体在不同浓度 KCl 溶液中的电位滴定曲线

Fig. 1 Potentiometric titration curves of the clay fraction of red soils in KCl solutions of different concentrations

胶体的等电点 (IEP) 也是表征土壤电荷性质的一个重要指标。图 4 为用电泳法测定的结果。从图可见, 在低 pH 时砖红壤胶体的 $+\zeta$ 电位较红壤胶体者高, 在高 pH 时砖红壤胶体的 $-\zeta$ 电位较红壤胶体者低, 故砖红壤胶体的 IEP 大于红壤者。前者为 4.4, 后者为 3.7。

砖红壤和红壤胶体在电荷性质方面的上述差异, 与两种胶体的组成成分的不同有密切关系。砖红壤胶体含有较多的铁铝氧化物, 粘土矿物组成以高岭类为主, 永久负电荷很少。红壤胶体不但铁铝氧化物含量较砖红壤少, 而且粘土矿物组成中有一定数量的具有永久负电荷的 2:1 型粘土矿物, 净负电荷量较砖红壤胶体多^[2,3]。因此, 砖红壤胶体的 pH_0 、ZPNC 和 IEP 都较红壤者高, 特别是 ZPNC 更甚。

(二) 有机质对胶体表面电荷的影响

土壤腐殖质可使土壤的负电荷增加, 因而使等电点降低^[1-3]。一般表层土壤的电荷零点低于底层土壤, 这与表土含有较多的腐殖质有关^[18,27,28]。土壤加有机质培育, 可以增加土壤腐殖质的量, 如果增加较多, 应能显出对胶体的表面电荷性质的影响。

为了模拟水田状况, 土壤加有机质后淹水培育 4 个月。淹水培育后的两种土壤胶体的 pH_0 值变化不大, 但砖红壤胶体的 OH^- 吸附量明显增大, 红壤胶体者增加较少(图 5 和图 1)。砖红壤加有机质湿润培育 4 个月后, 其胶体的 pH_0 和 IEP 都无明显变化。经测定, 砖红壤胶体的腐殖质含量原来为 0.7% 淹水培育后增高到 1.2%, 湿润培育后胶体含

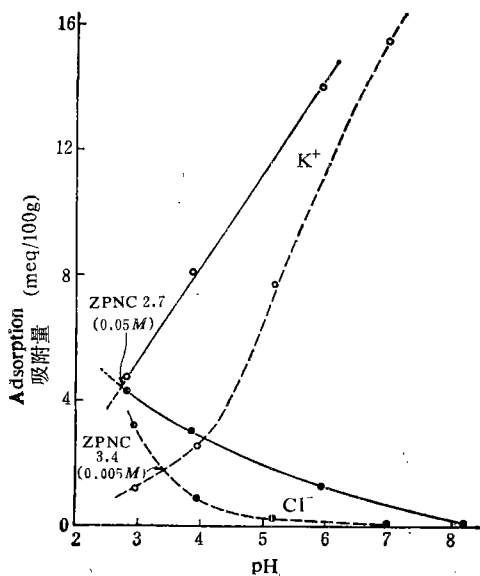


图2 红壤胶体在不同浓度 KCl 溶液中的 ZPNC

Fig. 2 ZPNC of the clay fraction of red earth in solutions of different KCl concentrations

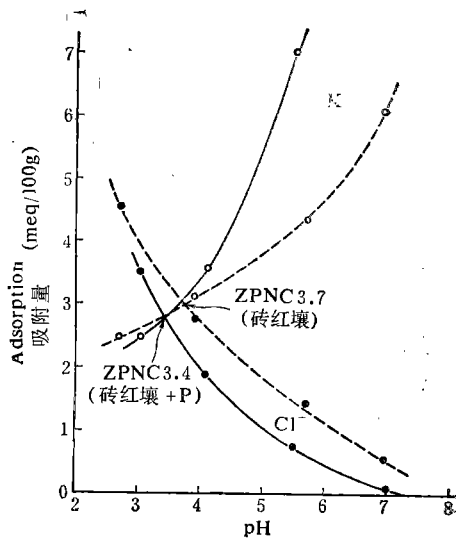


图3 磷酸盐处理前后砖红壤胶体的 ZPNC (0.1M KCl)

Fig. 3 ZPNC of the clay fraction of laterite before and after treatment with phosphate (0.1MKCl)

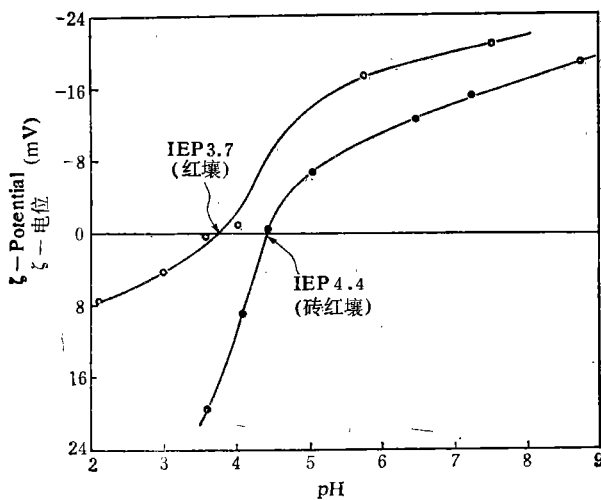


图4 红壤和砖红壤胶体的等电点 (IEP)

Fig. 4 IEP of the clay fraction of red soils

腐殖质 1%。由此看来,在本试验中,胶体腐殖质的增加不足 0.5%,对胶体表面电荷性质 (pH₀) 的影响尚不明显。

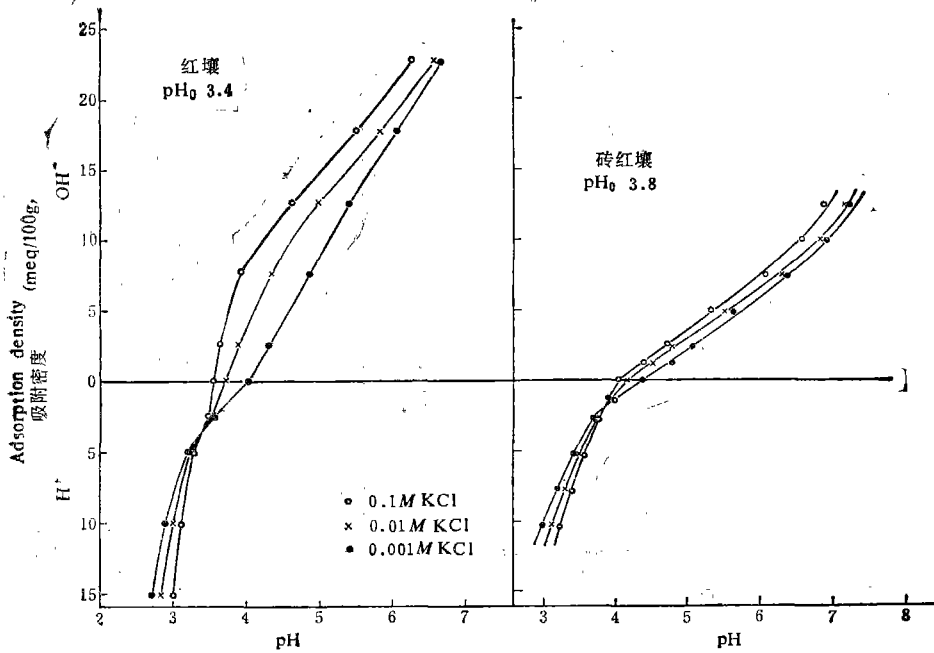


图5 红壤和砖红壤加有机质淹水培育后其胶体的电位滴定曲线

Fig. 5 Potentiometric titration curves of the clay fraction of red soils after the addition of organic matter and submergence

(三) 磷酸盐和硅酸盐对胶体表面电荷性质的影响

当用磷酸盐或硅酸盐处理土壤胶体时,胶体因吸持这些离子而改变其表面性状,从而影响到胶体的表面电荷性质^[12,15,17,20,23,27,31]。

表1 砖红壤胶体用磷酸盐处理后电荷的变化*(毫克当量/100克)

Table 1. Change of electric charge of the clay fraction of laterite after treatment with phosphate (meq/100g)

pH	原 土 (A) Original soil		磷酸盐处理 (B) Phosphate-treated		B - A	
	负 电 荷 Negative charge	正 电 荷 Positive charge	负 电 荷 Negative charge	正 电 荷 Positive charge	负 电 荷 Negative charge	正 电 荷 Positive charge
4	3.1	2.6	3.3	2.0	0.2	-0.6
5	3.7	1.9	5.5	1.1	1.8	-0.8
6	4.7	1.2	8.2	0.5	3.4	-0.7

* 电荷数量由图3求得。

从表1看出,砖红壤胶体吸持磷酸盐后表面正电荷减少,负电荷增加。胶体的 ZPNC 由原来的 3.7 降为 3.4 (见图 3)。从图 6 看出,砖红壤胶体用磷酸盐处理后 pHi 从原来的 3.8 降为 3.2 左右; 砖红壤淹水培育后的胶体用硅酸盐处理后 pHi 从原来的 3.8 降为 3.5, 表明磷酸盐对胶体表面电荷的影响较硅酸盐为甚。

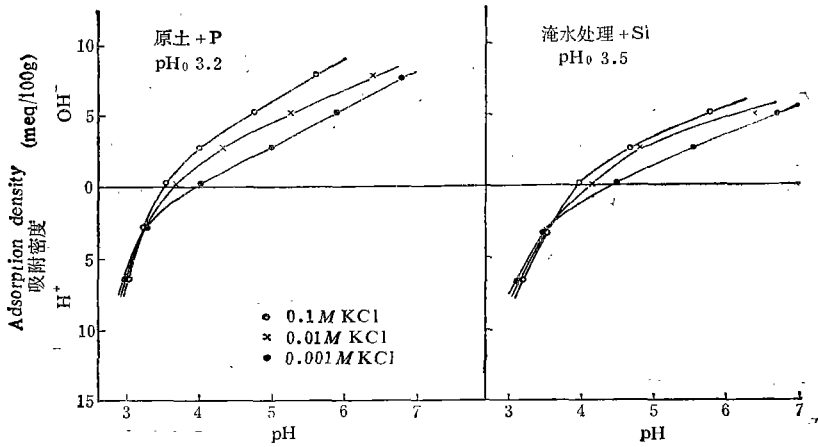


图 6 砖红壤胶体用磷酸盐和硅酸盐处理后的电位滴定曲线

Fig. 6 Potentiometric titration curves of the clay fraction of laterite after treatment with phosphate and silicate

胶体表面电荷的改变必将影响其 ζ 电位,而使IEP发生变化。从图7可以看出,砖红壤胶体分别用硅酸盐和磷酸盐处理后,其 ζ 电位均降低,IEP由原来的4.4分别降为4.2和3.75。IEP的这一变化与前述的 pH_0 和ZPNC的变化趋势一致。

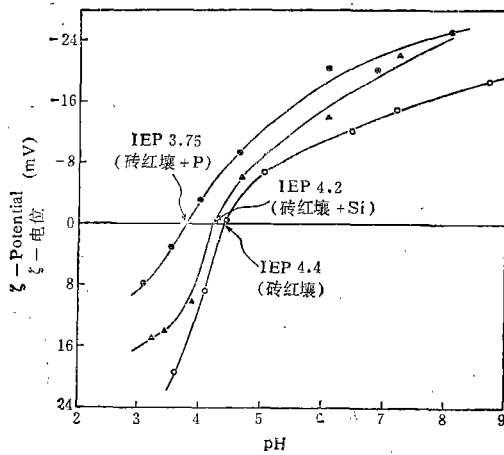


图 7 磷酸盐和硅酸盐处理前后砖红壤胶体的等电点 (IEP)

Fig. 7 IEP of the clay fraction of laterite before and after treatment with phosphate and silicate

(四) 离子专性吸附对胶体表面电荷性质的影响

离子专性吸附后能改变胶体的表面性质和固液相界面的状况,从而表面电荷性质^[6,9,23,27]。从文献材料看,离子专性吸附对高度风化的土壤^[6,14,18,22,25,31]和铁铝氧化物^[6,8,32]的电荷零点的影响,因离子种类和相对数量而异。根据我们的结果,在大量支持电解质(0.1M KCl)中存在少量(0.005M)SO₄²⁻时,砖红壤胶体对SO₄²⁻配位交换吸附的结果,使

表 2 SO_4^{2-} 专性吸附对砖红壤胶体电荷的影响(毫克当量/100 克)

Table 2 Effect of specific adsorption of SO_4^{2-} on electric charge of the clay fraction of laterite (meq/100g)

pH	原土 (A)* Original soil		吸附 SO_4^{2-} 后(B)** With adsorbed SO_4^{2-}		B - A	
	负电荷 Negative charge	正电荷 Positive charge	负电荷 Negative charge	正电荷 Positive charge	负电荷 Negative charge	正电荷 Positive charge
4	3.1	2.6	3.2	1.3	0.1	-1.3
5	3.7	1.9	4.2	0.8	0.5	-1.1
6	4.7	1.2	5.4	0.5	0.7	-0.7

* 电荷数量由图 3 求得; ** 电荷数量由图 8 求得。

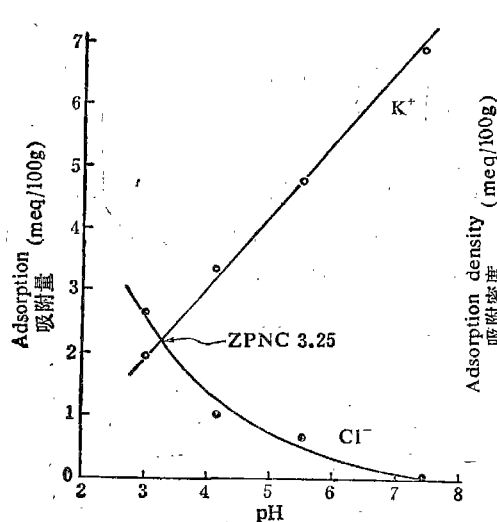


图 8 砖红壤胶体在 0.1M KCl + 0.005M Na_2SO_4 溶液中的 ZPNC

Fig. 8 ZPNC of clay fraction of laterite in 0.1M KCl + 0.005M Na_2SO_4 solution

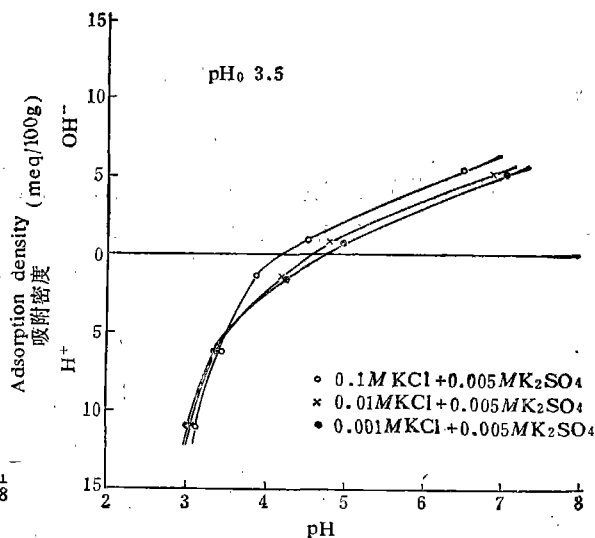


图 9 砖红壤胶体在 KCl + K_2SO_4 溶液中的电位滴定曲线

Fig. 9 Potentiometric titration curves of the clay fraction of laterite in KCl + K_2SO_4 solutions

胶体表面的正电荷显著减少,负电荷增加(表 2),所以 ZPNC 明显降低,从原来的 3.7(图 3)降为 3.25(图 8)。由于胶体表面的净负电荷增加,为了平衡表面负电荷使之达到等电点所需要的 H^+ ,即需要加入的酸量较原来者多。所以砖红壤胶体专性吸附 SO_4^{2-} 后, pH_0 值由原来的 3.8(图 1)降为 3.5(图 9)。由于类似的原因,在支持电解质 KCl 溶液中存在少量 Ca^{2+} 时,由于 Ca^{2+} 的专性吸附,使砖红壤胶体的 pH_0 升高为 4.0(图 10)。

当专性吸附离子是支持电解质的唯一离子时,对胶体的 pH_0 的影响与上述者不同。以 K_2SO_4 为支持电解质时,砖红壤胶体的三条滴定曲线的交点为 4.2(图 11),比 KCl 为支持电解质时的 pH_0 3.8 为高。有人^[9,27]认为这种现象是由于大量 SO_4^{2-} 存在时 SO_4^{2-} 被吸附在双电层的内层,诱导固相表面吸附 H^+ 离子或解吸 OH^- 离子,致使表面正电荷增加。为了平衡表面的正电荷使表面达到等电点所需的 OH^- 离子量较多(或 H^+ 需要量减少),所

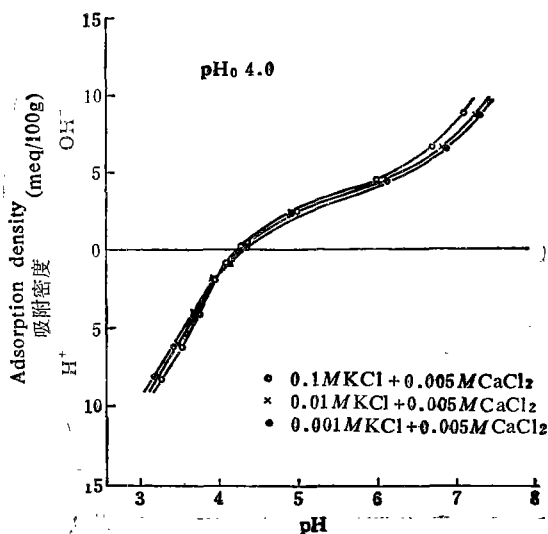


图 10 砖红壤胶体在 $KCl + CaCl_2$ 溶液中的电位滴定曲线
 Fig. 10 Potentiometric titration curves of the clay fraction of laterite in $KCl + CaCl_2$ solutions

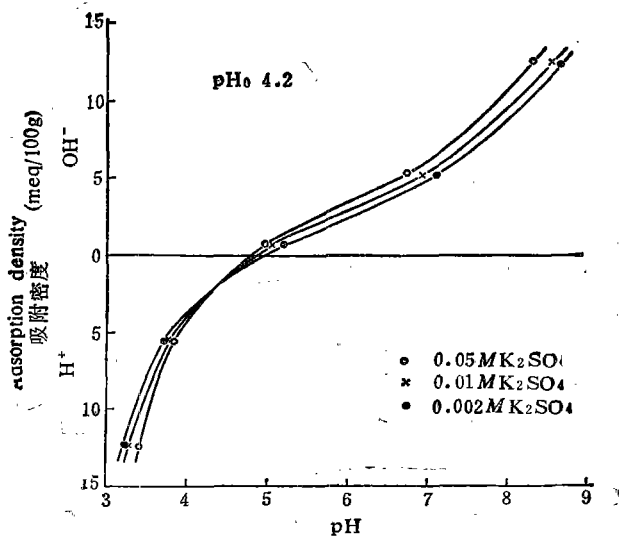


图 11 砖红壤胶体在不同浓度 K_2SO_4 溶液中的电位滴定曲线
 Fig. 11 Potentiometric titration curves of the clay fraction of laterite in K_2SO_4 solutions of different concentrations

以当用 K_2SO_4 为支持电解质时砖红壤胶体的 pH_0 升高。根据同理, 如果用 $CaCl_2$ 为支持电解质, 砖红壤胶体的 pH_0 应该较 KCl 者为低。但在我们的实验中(图 12), 以 $CaCl_2$ 为支持电解质时, 砖红壤胶体的 pH_0 为 4.2, 比 KCl 者高。

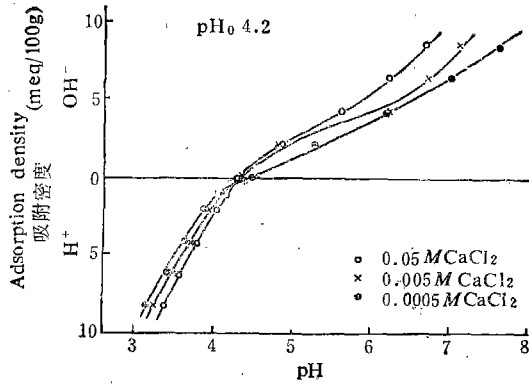


图 12 砖红壤胶体在不同浓度 CaCl_2 溶液中的电位滴定曲线

Fig. 12 Potentiometric titration curves of the clay fraction of Laterite in CaCl_2 solutions at different concentrations

(五) 电荷性质与 pH_i 、ZPNC、IEP 三者间的关系

pH_i 是土壤体系中可变电荷组分的净表面电荷为零时的 pH 值。这种电荷是因固相的羟基化表面的质子化作用或脱质子作用产生的,所以 pH_i 不受电解质浓度的影响。 pH_i 是一个体系所固有的特征,与体系的永久电荷无关。ZPNC 是表征土壤胶体的包括所有来源的电荷的净电荷与 pH 的关系的一个指标,它受电解质的种类和浓度的影响。从前面的公式可以看出,胶体的 ZPNC 小于 pH_i 者胶体具有永久负电荷,反之,则胶体具有永久正电荷。ZPNC 与 pH_i 的差值愈大,永久电荷量愈多。红壤胶体的 ZPNC 较其 pH_i 低得多,表明其有一定量的永久负电荷。砖红壤胶体的 ZPNC 与其 pH_i 相差很小,表明永久电荷量很少。胶体的 IEP 是固液相界面双电层的滑动面上的净电荷为零,因而电位 (ζ -电位) 也为零时的 pH 值。它既受可变电荷和永久电荷的影响,也受离子专性吸附的影响。对于不带永久电荷的可变电荷体系,在没有离子的专性吸附时,表面电荷密度与滑动面上的动电电荷密度应相等,因此,IEP 与 pH_i 也应相同。对于带有永久负电荷的混合体系,如果没有专性吸附,IEP 应低于 pH_i ,而更接近 ZPNC。从测定结果看,砖红壤和红壤的 IEP 不仅高于各自的 ZPNC,也较其 pH_i 高。可能由于电析过的土壤胶体表面上存在着多量的专性吸附的铝离子之故。因为阳离子的专性吸附可使胶体的 IEP 升高^[27]。

四、结 语

红壤和砖红壤的表面电荷性质的基本特点是可变电荷多,永久电荷少,正电荷相对较多,土壤电荷的可变性大。电荷不仅随 pH 而变,且随电解质的种类和浓度而变。当改变土壤胶体的表面状况时,电荷也发生某种程度的变化。红壤和砖红壤胶体的表面电荷的这些特点,为人工调节土壤肥力提供了可能性。从本工作的结果可以得出以下初步推论:酸性的红壤和砖红壤对养分阳离子的吸附能力低,如果通过施用石灰或草木灰等碱性物质提高土壤的 pH 值,能大大提高对养分阳离子的保蓄能力。因为这些土壤原有的吸附量低,尽管增加的绝对量不是很大,但所占的相对百分数却很大。在施用过磷酸钙或含硅

酸盐的钙镁磷肥等肥料后,由于土壤胶体吸持磷酸根或(和)硅酸根后 pH_0 和 ZPNC 都降低,胶体的净负电荷增加,提高了土壤保持养分阳离子的能力。经常施用含 SO_4^{2-} 的肥料也有同样的效果。向土壤中多次施加有机质并淹水培育,能明显地增加土壤胶体的腐殖质含量,降低 pH_0 值和 ZPNC,净负电荷增加,提高了对阳离子的保持能力,这也是旱地改水田后土壤的保肥能力有所提高的一个原因。

参 考 文 献

- [1] 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4期,355—360页。
- [2] 张效年、蒋能慧, 1964: 土壤电化学性质的研究 III。土壤学报,第12卷2期,120—131页。
- [3] 张效年、蒋能慧、邵宗臣、潘淑贞、张毓根, 1979: 土壤电化学性质的研究 VI。土壤学报,第16卷2期,145—156页。
- [4] 袁潮良, 1981: 几种土壤胶体电荷零点(zpc)的初步研究。土壤学报,第18卷4期,345—352页。
- [5] 李学垣, 1985: 两种夏威夷热带土壤的表面电荷特征。土壤学报,第22卷2期,120—126页。
- [6] Arnold, P. W., 1977: Soil science and the search for unifying concepts. *J. Soil Sci.*, 28: 393—402.
- [7] 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.
- [8] Breeumsma, A. and Lyklema, J., 1973: Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). *J. Colloid Interface Sci.*, 43: 437—448.
- [9] Couto, W., Lathwell, D. J. and Boulden, D. R., 1979: Sulfate sorption by two Oxisols and an Alfisol of the tropics. *Soil Sci.*, 127: 108—116.
- [10] El-Swaify, S. A. and Sayegh A. H., 1975: Charge characteristics of an Oxisol and an Inceptisol from Hawaii. *Soil Sci.*, 120: 49—56.
- [11] Espinoza, W., Gast R. G. and Adams, R. S. Jr., 1975: Charge characteristics and nitrate retention by two Andepts from South-Central Chile. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 39: 842—846.
- [12] Fey, M. V. and Le Roux, J., 1976: Electric Charges on sesquioxidic soil clays. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 40: 359—364.
- [13] Galindo, G. G. and Bingham, F. T., 1977: Homovalent and heterovalent cation exchange equilibria in soils with variable surface charge. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 41: 883—886.
- [14] Gallez, A., Juo, A. S. R. and Herbillon, A. J., 1976: Surface and charge characteristics of selected soils in the tropics. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 40: 601—608.
- [15] Hendershot, W. H., 1978: Measurement technique effects of the value of zero point of charge and its displacement from zero point of titration. *Can. J. Soil Sci.*, 58: 439—442.
- [16] Hendershot, W. H. and Lavkulich, L. M., 1978: The use of zero point of charge (zpc) to assess pedogenic development. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 42: 468—472.
- [17] Hingston F. J., Posner, A. M. and Quirk, J. P., 1972: Anion adsorption by goethite and gibbsite I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil Sci.*, 23: 177—192.
- [18] Keng, J. C. W. and Uehara, G., 1974: Chemistry mineralogy and taxonomy of Oxisol and Ultisols. *Soil Crop Sci. Soc., Florida, Proc.*, 33: 119—126.
- [19] 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. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 40: 521—527.
- [20] Parfitt, R. L., 1978: Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.*, 30: 1—50.
- [21] Parker, J. C., Zelazny, L. W., Sampath, S. and Harris, W. G., 1979: A critical evaluation of the extension of zero point of charge (zpc) theory to soil systems. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 43: 668—674.
- [22] Pyman, M. A. F., Bowden J. W. and Posner, A. M., 1979: The movement of titration curves in the presence of specific adsorption. *Aust. J. Soil Res.*, 17: 191—195.
- [23] Sawhney, B. L., 1974: Charge characteristics of soils as affected by phosphate sorption. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 38: 159—160.
- [24] Sposito, G., 1981: The operational definition of the zero point of charge in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 45: 292—297.
- [25] Stoop, W. A., 1980: Ion adsorption mechanisms in oxidic soils: Implications for point of zero charge determinations. *Geoderma*, 23: 303—314.
- [26] Tessens, E. and Shamshuddin, J., 1982: Characteristics related to charges in oxisols of Peninsular Malaysia.

- Pedologie, 32: 85—106.
- [27] Uehara, G. and Gillman, G., 1981: The Mineralogy, Chemistry and Physics of Tropical Soils with Variable Charge Clays. Westview Press, Colorado, USA.
- [28] van Raij, B. and Peech, M., 1972: Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36: 587—593.
- [29] Wada, K. and Okamura, Y., 1983: Net charge characteristics of Dystrandept B and theoretical prediction. Soil Sci. Soc. Amer. J., 47: 902—905.
- [30] Wada, S. I. and Wada, K., 1985: Charge characteristics and exchangeable cation status of Korean Ultisols and Alfisols and Thai Ultisols and Oxisols. J. Soil Sci., 36: 21—29.
- [31] Wann, S. S. and Uehara, G., 1978: Surface charge manipulation of constant surface potential soil colloids. I. Relation to sorbed phosphorus. Soil Sci. Soc. Amer. J., 42: 565—570.
- [32] Yates, D. E. and Healy, T. W., 1975: Mechanism of anion adsorption at the ferric and chromic oxide/water interfaces. J. Colloid Interface Sci., 52: 222—228.

STUDIES ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SOILS

X. CHARGE CHARACTERISTICS OF RED SOILS AS AFFECTED BY SURFACE PROPERTIES OF THE SOIL AND SPECIFIC ADSORPTION OF IONS.

Zhang Xiaonian and Zhao Anzhen

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

Summary

Surface charge characteristics of the clay fraction of a laterite derived from basalt and a red earth derived from Quaternary red clay in southern China were investigated based on a model for describing charge characteristics of soil systems containing both permanent and variable charge minerals. pH_0 , ZPNC and IEP were used as indexes to characterize surface charge properties. The pH_0 , denoting zero point of charge of variable charge system, was determined with potentiometric titration method. ZPNC, which means zero point of net charge of mixed systems with variable and permanent charge, was measured with ion adsorption method. IEP was determined by electrophoresis method.

The pH_0 value, ZPNC and IEP of the laterite were higher than that of the red earth due to differences in clay mineral composition and in content of oxides of iron and aluminum between these two soils. Because the quantity of permanent negative charge of the red earth was comparatively high, the difference between pH_0 and ZPNC for this soil was more remarkable.

After the addition of 3% organic matter and incubation for four months under submergic conditions, the humus content of the clay fraction of these soils increased by less than 0.5%, its effect on the pH_0 value was indistinct.

Treatment of the clay fraction of laterite with phosphate or silicate resulted in an increase in surface negative charge and a decrease in positive charge and a corresponding lowering of pH_0 value and IEP. The effect of phosphate was stronger than that of silicate in this respect.

In KCl solutions containing a certain amount of sulfate, surface negative charges of laterite increased and positive charge decreased, and the ZPNC and pH_0 shifted to lower values. If a certain amount of calcium was present in the KCl solution, the pH_0 value would be increased. The pH_0 value of laterite in K_2SO_4 solution was higher than in KCl solution.