

氧化铝对红壤正、负电荷的影响

赵安珍 张效年

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

摘 要

用人工合成氧化铝包被土壤的方法研究了氧化铝(三水铝石)对红壤地区五种土壤的电荷性质的影响。结果发现,土壤包被氧化铝后正电荷有不同程度的增加,但其增加量随pH的升高而减少,pH7左右时几乎为零。人工氧化铝对负电荷的影响因土而异。带负电荷少的砖红壤包铝后在pH<7范围内负电荷稍有减少;带负电荷多的黄壤和红壤包铝后在低pH时负电荷明显减少,而高pH时负电荷明显增大;另外两个赤红壤包铝后负电荷也有类似的变化趋势,但变幅较小。四种土壤的负电荷由减小转变到增大时转变点的pH值各土不同,在pH3.6—6.2之间。包铝后土壤净电荷的变化趋势与该土壤的负电荷相似。包铝后土壤的ZPNC都有所升高,升高的幅度因土而异,在0.4—1pH单位之间。

关键词 氧化铝,正电荷,负电荷,净电荷零点,红壤

一、引 言

我国南方分布着大面积的红壤。红壤区的土壤都含有一定量的铁铝氧化物,所以同时带有正电荷和负电荷,属可变电荷土壤。这些土壤的一系列化学、物理和肥力性质都与其电荷的可变性有密切关系。可变电荷土壤的电荷性质一方面受介质环境的因素如pH、电解质种类和浓度等的明显影响^[1,2,10],同时土壤胶体的组成成分和表面性状的不同也会使土壤的电荷性质有大的差异^[3,4,5]。近廿年来,在对红壤区的土壤电荷性质的研究中,对氧化铁的贡献和作用已有过一些研究^[6,7,12],但氧化铝对电荷性质的影响却研究甚少。研究氧化铁的影响时主要是使用化学方法去除土壤中不同形态的氧化铁,以比较去铁前后土壤正负电荷的变化^[8,9,10]。但在研究氧化铝的作用时一般不大可能用去除的方法。因此,本工作采用对土壤包被氧化铝的方法来研究土壤包被氧化铝前后正负电荷的变化,以观察氧化铝对土壤电荷性质的影响。

二、标本和方法

(一) 标本

选用了五种采自云、贵、粤、桂等红壤地区的不同母质发育的土壤。为了避免土壤有机成份的影响,标本都采自底土,其有关性质列于表1。土壤先过20目筛,再过60目筛;然后电析成氢、铝质土,在红

1) 邵宗臣、王维君, 1990: 土壤中氧化铁与表面电荷性质的关系, 土壤物理化学和电化学研究论文集。

外灯下低于60℃烘干后再磨细过60目筛。

(二) 电荷测定方法

根据 Schofield (1949)^[11] 方法原理,用不同 pH 的 0.01mol/L 的 KCl 溶液,以液土比 5:1 与土壤多次平衡。最后一次平衡离心后倾出清液,测其 pH 值及 K^+ 、 Cl^- 的离子浓度。离心管连同管内湿土立即称重后以 0.5mol/L 的 NH_4NO_3 溶液共取代 5 次,测取代液中的 K^+ 和 Cl^- 的离子量。最后计算出负电荷和正电荷量。

K^+ 用火焰光度计测定。 Cl^- 用 $AgNO_3$ 电位滴定法测定。

(三) 土壤包氧化铝的方法^[9]

取先过 20 目筛,磨细再过 60 目筛的风干原土若干,以土水比 1:5 左右加水,经超声波分散后按 100 克土 5 克铝量再加入 $AlCl_3$ 稀溶液若干毫升,在不断搅拌下慢慢加入 $NaOH$ 溶液,使悬液 pH 值达到 4.8,并始终保持在 4.8—5.0 之间。然后置恒温箱内 40℃ 保温约 5 小时,再升温至 60℃ 保温 23 天。在此期间每日用蒸馏水更换上层清液,并用 $NaOH$ 调节 pH 使其保持于 4.8—5.0 之间。而且同时制备一份纯氧化铝沉淀。包铝的土壤标本和纯氧化铝沉淀经电析纯化后 60℃ 低温烘干,磨细过 60 目筛待用。

表 1 土壤的化学性质

Table 1 The chemical properties of the soils

土号 Soil No.	土壤 Soil	地点 Locality	母质 Parent material	pH (H_2O)	游离 Free Fe_2O_3 (g/kg)	主要粘土矿物 Main clay minerals
1	黄壤	贵阳	第四纪红色粘土	4.78	95.8	高岭石、蛭石
2	红壤	桂林	第四纪红色粘土	5.2	78	高岭石、水化云母
3	赤红壤	广州	花岗岩	5.4	68.2	高岭石
4	赤红壤	西双版纳	第四纪红色粘土	4.35	67.2	高岭石
5	砖红壤	昆明	玄武岩	5.7	212	高岭石、三水铝石、赤铁矿

三、结果和讨论

(一) 沉淀氧化铝的形态

对纯氧化铝沉淀物和包被氧化铝前后的土壤以及提取的 $<2\mu m$ 的粘粒进行了 X-射线分析鉴定。从图 1 看出,图上除三水铝石的特征谱线 0.485 nm 和 0.437 nm 外没有任何其它谱线,表明本实验条件下沉淀的氧化铝为纯粹的结晶良好的三水铝石。图 2 为砖红壤 (L) 和黄壤 (Y) 包氧化铝前后粘粒 ($<2\mu m$) 的 X-射线衍射图。从图 2 中可以看出包铝土壤的粘粒的谱线中

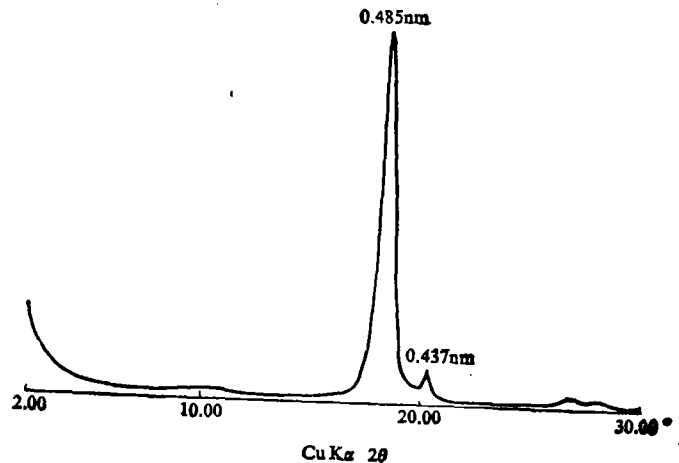


图 1 沉淀氧化铝的 X-射线衍射图
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the precipitated aluminum oxides

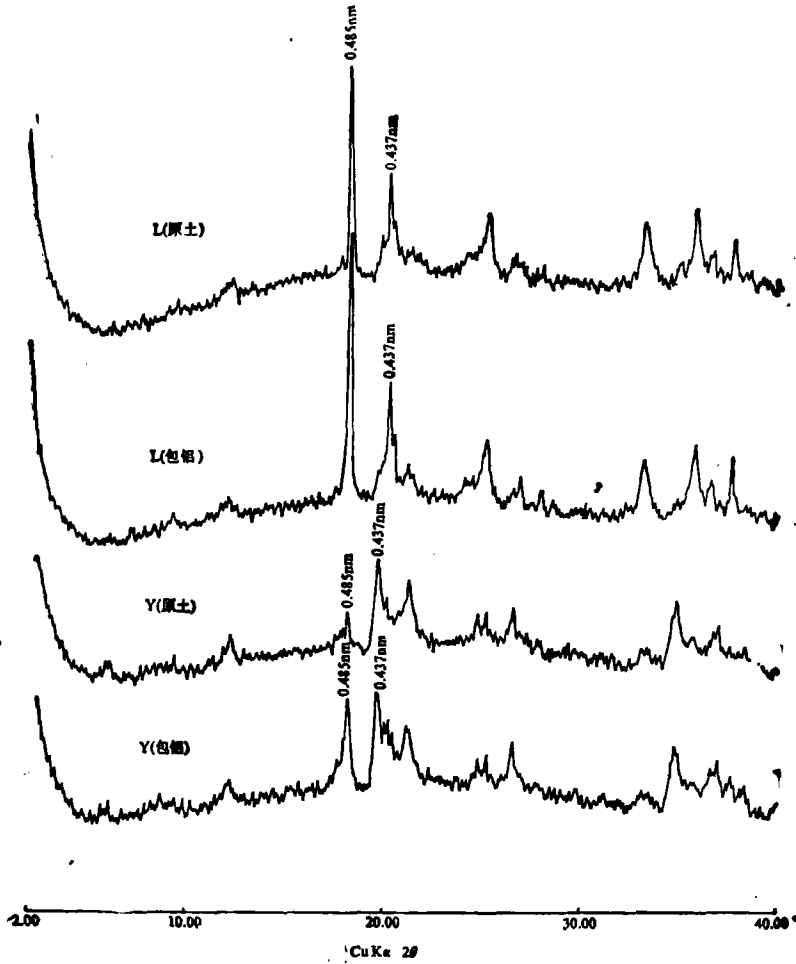


图2 砖红壤(L)和黄壤(Y)包铝前后粘粒($< 2\mu\text{m}$)的X-射线衍射图
 Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the clay fractions ($< 2\mu\text{m}$) of the latosol (L) and the yellow earth (Y) before and after the coating with aluminum oxides

三水铝石的0.485nm特征线比原土粘粒者强得多,表明氧化铝在土壤悬液中沉淀时包被在土壤颗粒表面上的氧化铝沉淀物也是结晶良好的三水铝石。从图2还可看出,无论是砖红壤还是黄壤的粘粒,包氧化铝后除0.485nm谱线强度有明显增强外其它谱线都看不出有改变,表明未形成除三水铝石之外的其它形态的氧化铝。另外,从包铝前后的全土和 $< 2\mu\text{m}$ 的粘粒的X-射线衍射图(图2,3)的比较可看出,包被的氧化铝主要分布在粘粒部分。

(二) 氧化铝对土壤正电荷的影响

图4、5、6、7和8为五种土壤包铝前后的电荷-pH曲线。从图看出,昆明的砖红壤(图8)带有的正电荷量最多,甚至在pH7以上仍明显的存在。贵阳的黄壤(图4)的正电荷量次之,广州和西双版纳的两个赤红壤的正电荷量最少(图6,7)。这几个土壤样本的正电荷量与它们所含的游离氧化铁的量(表1)成正相关。土壤包铝后正电荷都有不同程度的增加。原来带正电荷最少的广州赤红壤(图6)包铝后正电荷增加很少,而西双版纳

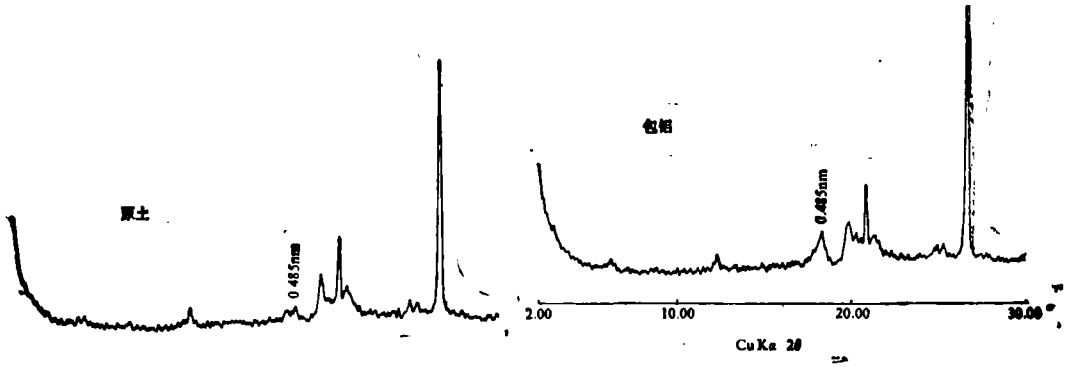


图3 贵阳黄壤包铝前后的 X-射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the yellow earth (Guiyang) before and after the coating with aluminum oxides

的另一赤红壤(图7)包铝后正电荷增加较多。贵阳的黄壤(图4)和桂林的红壤(图5)包铝后增加的正电荷与西双版纳的赤红壤包铝者大体相近。原来带正电荷最多的砖红壤包铝后正电荷的增加量没有黄壤、红壤和西双版纳的赤红壤多。看来土壤包铝后正电荷增加的数量与土壤原带有的正电荷量无关。

从土壤包铝后正电荷的增加量与 pH 的关系来看,桂林的红壤(图5)、西双版纳的赤红壤(图7)和昆明的砖红壤(图8)都是随 pH 的升高,正电荷增加量逐渐减少, pH 升到7左右时,包铝土壤的正电荷与原土几乎相同,且数量很少。贵阳的黄壤(图4)和广州的赤红壤(图6)虽然原土的正电荷随 pH 升高而降低, pH 升到6.5左右时已不存在正电荷,但这两种土壤包铝后正电荷的增加量在 pH 低于6.5范围内受 pH 的影响不大。

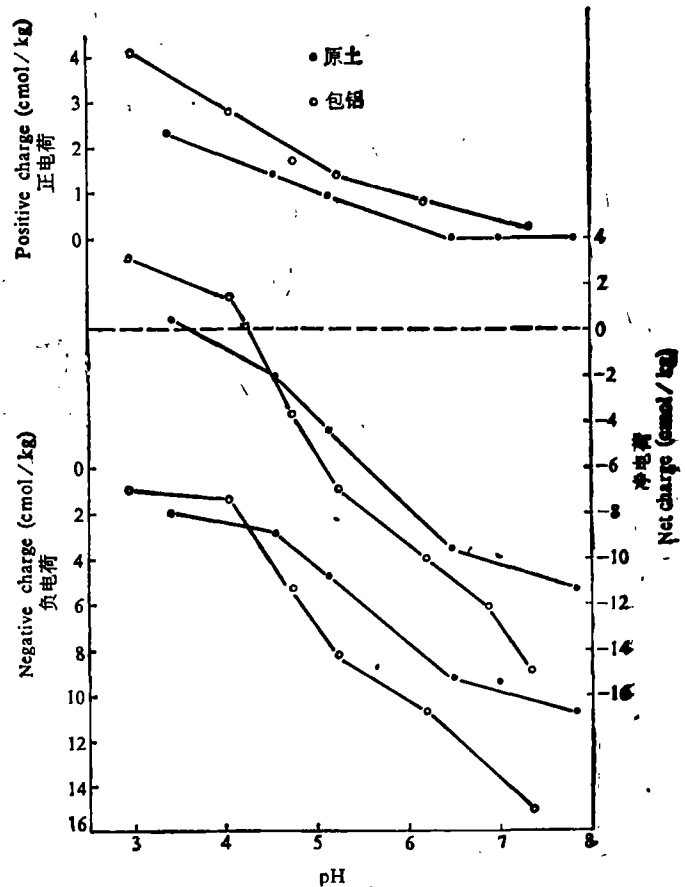


图4 贵阳黄壤的电荷-pH 曲线

Fig. 4 Charge-pH curves of the yellow earth (Guiyang)

由以上结果看,土壤包被氧化铝后尽管氧化铝的构造相同都是结晶良好的三水铝石,但它对不同土壤的正电荷的贡献却有所不同。这可能与本身的性状以及与土壤颗粒结

合的方式等不同有关。

(三) 氧化铝对土壤负电荷的影响

从图 4、5、6、7 和 8 可看出,几种土壤的负电荷以昆明的砖红壤最少,两种赤红壤居

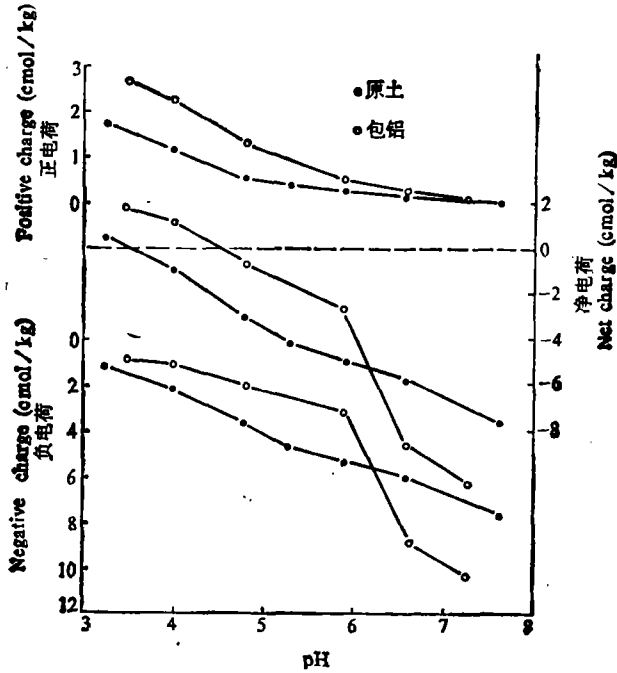


图 5 桂林红壤的电荷-pH 曲线

Fig. 5 Charge-pH curves of the red earth (Guilin)

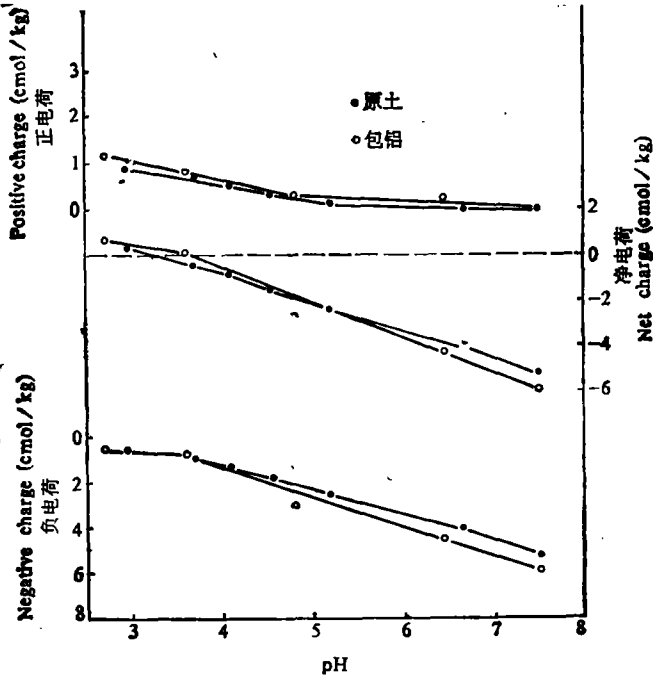


图 6 广州赤红壤的电荷-pH 曲线

Fig. 6 Charge-pH curves of the lateritic red earth (Guangzhou)

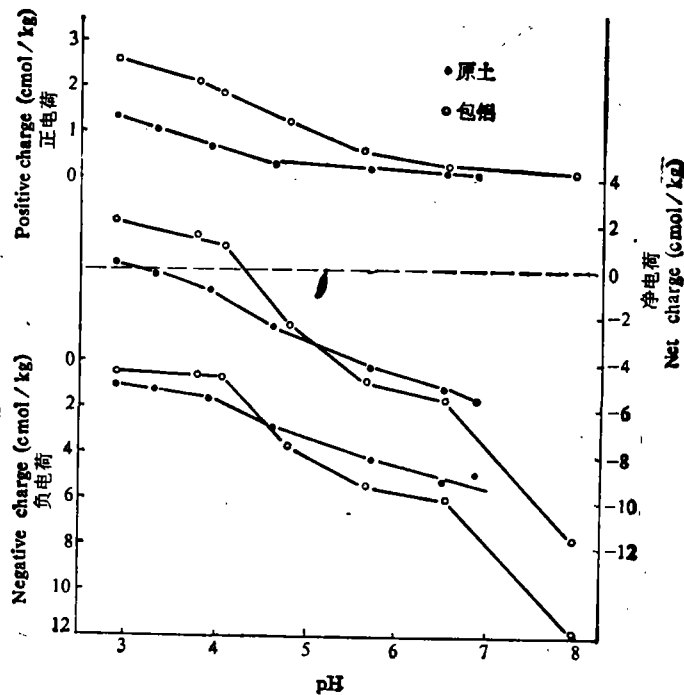


图7 西双版纳赤红壤的电荷-pH 曲线

Fig.7 Charge-pH curves of lateritic red earth (Xishuangbanna)

中,贵阳黄壤和桂林红壤较多,这与黄壤和红壤的主要粘土矿物中含有蛭石或水云母有关(表1)。昆明的砖红壤包铝后负电荷稍有减少,但变化小,且几乎不受pH的影响(图8)。其它四种土壤包铝后负电荷的变化趋势大体相同,但变化的幅度却有所不同。其随pH的变化趋势是,土壤包铝后负电荷在较低pH范围内有不同程度的减少,当pH高于某数值后负电荷变为有不同程度的增加。包铝土壤的负电荷由减少转变为增加时的pH值不同土壤有所不同,桂林红壤在pH6—6.5之间,其它三种土壤在4—4.5之间。尽管四种土壤包铝后负电荷都是由减少到增加,但负电荷变化的幅度各个土壤仍不相同。由图可看出两种赤红壤包铝后负电荷的增加量一般在1cmol/kg之内,而贵阳黄壤和桂林红壤包铝后负电荷的变化幅度就大得多,再连同昆明砖红壤一起来看,土壤包铝后负电荷的变化趋势和变动幅度的大小除可能与包被氧化铝的性状及氧化铝与土壤颗粒结合的方式等有关外,似乎与土壤原来所带负电荷的多少也有一定关系。看来包被的氧化铝对土壤负电荷的影响比对正电荷的影响更要复杂些。

(四) 氧化铝对土壤净电荷和 ZPNC 的影响

土壤的净电荷是土壤正、负电荷的代数和。土壤的净电荷零点(ZPNC)是正、负电荷相等时的pH。从图可看出,昆明砖红壤的正电荷较多,负电荷较少,所以其ZPNC较高,为4.8。其它四种土壤带有的负电荷较正电荷多,它们的ZPNC较低,在3.3—3.6之间。从净电荷来看,砖红壤与其它四种土壤比较,其净正电荷较多,而净负电荷较少。其它土壤因ZPNC较低,净正电荷很少,而净负电荷较多,特别是带负电荷多的贵阳黄壤和

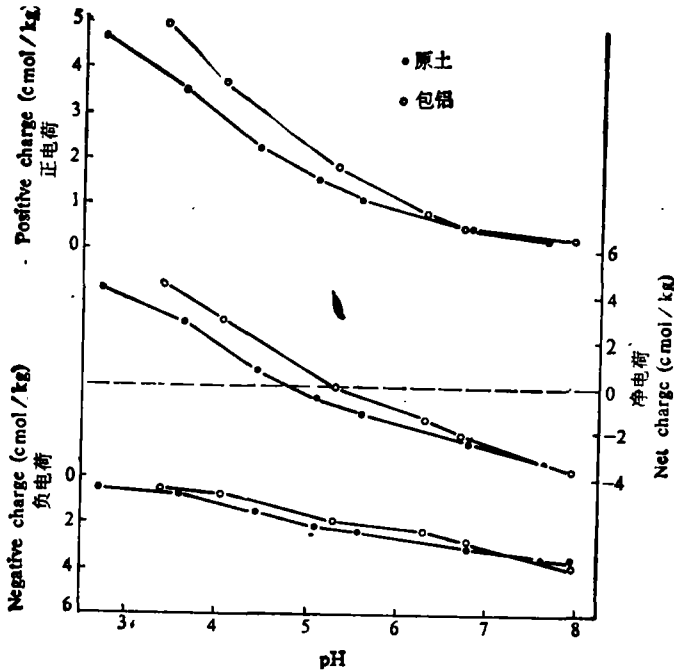


图8 昆明砖红壤的电荷-pH 曲线

Fig. 8 Charge-pH curves of the latosol (Kunming)

桂林红壤的净负电荷更多。

土壤包铝后对净电荷有不同程度的影响。昆明砖红壤包铝后在低 pH 时净正电荷增加,在高 pH 时净负电荷减少,随 pH 的升高增减幅度渐小,到 pH7 左右时因为土壤的正电荷和负电荷都不受包被氧化铝的影响,所以此时的包铝土壤的净负电荷与原土者已无差别。其它四种土壤包铝后带有的负电荷随 pH 的升高有从减少到增加的转变,同时每种土壤的正电荷又比负电荷少,所以包铝后净负电荷的变化与负电荷的变化相似,表现为随 pH 的升高先是净正电荷增加,接着是净负电荷的减少,然后是净负电荷的增加。其中,广州赤红壤的变化幅度与包铝后负电荷的变化很相近。其它三种土壤包铝后在高 pH 时净负电荷的增加幅度与负电荷的增加幅度很相近,但在低 pH 时净正电荷有所增加。包铝后净负电荷由减少转变为增加时的 pH,比相应的负电荷的转变点 pH 值稍高,如广州赤红壤分别是 pH 3.9 和 3.6;贵阳黄壤分别为 4.5 和 4.3;西双版纳赤红壤分别为 5.0 和 4.6。

土壤包铝后随 pH 的升高净负电荷由减少而变为增加,表明包被的氧化铝已由原来带正电荷转变为带负电荷。因此,土壤净负电荷由减少到增加的转变点的 pH 值应该很接近沉淀氧化铝的电荷零点 (ZPC)。有的文献报道^[8,12],人工合成的三水铝石的 ZPC 在 pH 7.8—9.5 之间。在这四种土壤中,桂林红壤的电荷转变点 pH 值最高也只有 6.2 (图 5),其它三种土壤都小于 5.0,大大低于三水铝石的 ZPC,并且在不同的土壤中这一转变点 pH 也不同。所以,包铝土壤在较低 pH 时出现的净负电荷的增大是由于与土壤一起沉淀时氧化铝的 ZPC 确实有大幅度的降低,还是由于其它原因,这个问题还有待于继续研究。

ZPNC 是表征土壤胶体的电荷性质的一个指标,在通常情况下它的大小可以粗略地反映土壤正电荷和负电荷的相对多少。表 2 为土壤包铝前后 ZPNC 的变化。由表 2 可看出,土壤包铝后 ZPNC 都有所升高。桂林的红壤和西双版纳的赤红壤包铝后 pH 升高 1 单位,广州的赤红壤升高的最少,只有 0.4 单位。从图可以看出,包铝后 ZPNC 的升高主要是由于正电荷的增加,其次是负电荷的减少所引起的。由于土壤包铝后使土壤的净负电荷在较低的 pH 时就由减少变成增加(昆明的砖红壤除外),因此对于这几种土壤包铝后 ZPNC 的升高并不能反映像正常情况下在较大 pH 范围内出现的负电荷减少和正电荷增加的变化,只能反映 ZPNC 附近的正、负电荷的增减。

表 2 土壤包被氧化铝前后的净电荷零点 (ZPNC)

Table 2 ZPNC of the soils before and after the coating with aluminum oxides

土 号 Soil No.	土 壤 Soil	ZPNC	
		原土 Original soil	包铝 Al_2O_3 -coated
1	黄壤(贵阳)	3.6	4.3
2	红壤(桂林)	3.5	4.5
3	赤红壤(广州)	3.3	3.7
4	赤红壤(西双版纳)	3.3	4.3
5	砖红壤(昆明)	4.8	5.3

四、结 语

用人工制备氧化铝包被土壤以研究氧化铝对红壤区五种土壤的表面电荷性质的影响,发现包被氧化铝对土壤的正、负和净电荷都有影响,但影响的趋势和程度因土壤而有所不同。这应该与氧化铝的沉淀形式(胶膜复盖或是单独沉淀)和氧化铝的性状等的不同,以及氧化铝与土壤的各组成份之间的结合方式的多样性有密切关系。这些问题还有待今后更深入更细致地进行研究。

参 考 文 献

- [1] 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。
- [2] 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。
- [3] 张效年、赵安珍,1988: 土壤电化学性质的研究 X. 土壤学报,第 25 卷 2 期,164—174 页。
- [4] 邵宗臣,1990: 土壤中水合氧化物型表面的化学区分 I. 表面电荷,土壤学报,第 27 卷 2 期,159—165 页。
- [5] Cavallera, N. and McBride, M. B., 1984: Effect of selective dissolution on charge and surface properties of an acid soil clay. *Clays and clay Miner.*, 32: 283—290.
- [6] Fey, M. V. and Le Roux, J., 1976: Electric charge on sesquioxidic soil clays. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 40: 359—364.
- [7] Herrera, R., Garcia Miragaya, J., and Mayorga, O., 1980: Effect of the removal of free iron oxides on the cation exchange capacity at various pH's and surface area of two alfisols and one oxisol from venezuela. *Agrochemica*, 24:403—409.
- [8] Helgar, K. R., Munns, D. N. and Buran, R. G., 1976: Adsorption of phosphate by gibbsite I. Effect of neutral chloride salts of Calcium, Magnesium, Sodium and Potassium *J. Soil Sci.*, 27:307—314.
- [9] Hingston, F. J., Posner, A. M. and Quirk, J. P., 1972: Anion adsorption by goethite I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil Sci.* 23:177—192.

- [10] 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.
- [11] Schofield, R. K., 1949: Effect of pH on electric charge carried by clay particles. *J. Soil Sci.* 1: 1—8.
- [12] Sumner, M. E., 1963: Effect of iron oxides on positive and negative charges in clay and soil. *Clay Miner. Bull.*, 5: 218—226.

EFFECT OF ALUMINUM OXIDES ON POSITIVE AND NEGATIVE CHARGES IN RED SOILS

Zhao Anzhen and Zhang Xiaonian

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing 210008*)

Summary

Effects of synthetic aluminum oxides (gibbsite) on positive, negative charges, and zero point of net charges (ZPNC) in five soils from southern China were studied by way of coating.

After coating with aluminum oxides, positive charges of these soils increased to varying degrees. But the increments reduced with the increase of pH value. When pH value was about 7, positive charges of four soils approached to zero, but there were still a few positive charges in the latosol.

The effects of coating with aluminum oxides on the changes in negative charge in the five soils were different. Negative charges decreased slightly in latosol with less negative charges in the range of $\text{pH} < 7$. On the other hand, the negative charges in yellow earth and red soil with more negative charges decreased and increased obviously at low pH and high pH respectively. Similar changes of negative charge were also found in the rest two lateritic red soils, but the ranges of changes were smaller. The pH values at which negative charges changed from decrease to increase were different in four soils, and the pH ranges were within 3.6—6.2.

Moreover, the tendency of change in net charge was similar to that of negative charge in each soil. ZPNC of five soils were higher after coating with Al_2O_3 , but their increments were different. For example, it was 1.0, 0.7, and 0.4 units for red soil, yellow earth and lateritic red earth (Guangzhou) respectively.

Key words Aluminum oxides, Positive charge, Negative charge, Zero point of net charge, Red soil