

土壤电化学性质的研究

III. 红壤胶体的电荷特征*

張效年 蔣能慧

(中国科学院土壤研究所)

土壤胶体的电荷性质,与土壤的一系列物理化学性质有密切关系。红壤的某些与肥力有关的物理化学性质,与其它类型土壤有所不同。例如,它的阳离子交换量较小,而阴离子吸附量则较大,分散性较弱,胀缩性也较小。红壤在物理化学性质方面的这些特点,大多是由其胶体的电荷特点所引起。

最近十几年来,关于土壤电荷性质的研究,已成为土壤化学领域中的重要课题。在 Schofield^[1,2] 提出了永久负电荷和添加负电荷的概念,并且拟定了测定负电荷和正电荷的方法以后,最近几年来一些学者基于他的概念或者直接应用他的方法,又进行了不少工作^[3,4,5,6,7]。但是这些工作都是从电荷的数量着眼的。我们考虑到,胶体电荷对土壤性质的影响,一方面是电荷数量的作用,但另一方面电荷密度(单位面积上的电荷数量)的作用也是很重要的。因此,对红壤胶体的电荷数量、电荷的可变性、表面电荷密度和游离氧化铁在这些性质方面所起的作用等进行了初步研究,同时选用了少数其它类型土壤的胶体作为对照,试图从红壤的电荷特征,说明其肥力意义。

一、红壤胶体的电荷数量

用醋酸铵法测定了几个去除腐殖质(用 10% H_2O_2 处理)前后的土壤胶体的净负电荷(表 1)。可以看出,以高岭类矿物为主,有的含有一定量的伊利石和混层矿物的红壤类矿物质胶体,其净负电荷数量较低,每百克胶体多在 10—16 毫当量之间。某些砖红壤因为几乎不含有 2:1 型粘粒矿物,相反的却含有多量的三水铝石,所以其净负电荷还要低些,一般仅为 5—7 毫当量^[8,9]。而长江下游的各类非红壤的土壤胶体,由于含有大量的 2:1 型粘粒矿物,其净负电荷多在 40 毫当量以上。

从表 1 看出,红壤类胶体的腐殖质含量每增加 1%,可使百克胶体增高净负电荷 1—2 毫当量,而其它两种类型土壤胶体的腐殖质,每增加 1%可使百克胶体增加净负电荷 2 毫当量以上。由于红壤类胶体中粘粒矿物的负电荷量较小,所以腐殖质在负电荷方面的相对贡献也较大一些。例如,几个含腐殖质在 3.5% 以上的红壤类土壤胶体,其有机部分对胶体净负电荷的相对贡献约占 20—30%,而其它两种土壤胶体中有机部分的相对贡献则不足 10%,即使将其腐殖质含量换算成与红壤类胶体相同,其有机部分的相对贡献也不足 20%。

* 工作在于天仁先生指导下完成。萧秀英同志参加工作。

表 1 腐殖质对胶体电荷的影响*

序号	标 本	采集地点	处理	腐殖质 (%)	比表面 (平方 米/克)	净负电荷 (毫当量/ 100 克)	电荷密度 (微库仑/ 平方厘米)	腐殖质的 表观负电荷 (毫当量/100 克腐殖质)	主要粘粒 矿物类型
1	花岗岩风化物发育的水稻土 (表土, < 1 微米)	广东博罗	未	3.54	65	13.2	20	109	高岭类
			H ₂ O ₂	1.34	57	10.8	18		
2	花岗岩风化物发育的水稻土 (表土, < 2 微米)	广西陆川	未	6.20	150	22.9	14.8	120	高岭类
			H ₂ O ₂	0.52	100	16.1	15.6		
3	花岗岩发育的紅壤 (表土, < 1 微米)	福建光泽	未	3.70	—	21.4**	—	183	高岭类, 伊 利石, 混层 矿物
			H ₂ O ₂	0.75	—	16.0**	—		
4	下蜀黄土发育的水稻土 (心土, < 2 微米)	江苏南京	未	1.71	253	44.0	16.8	252	伊利石, 混 层矿物, 蒙 脱石
			H ₂ O ₂	0.28	212	40.4	18.4		
5	热带幼年土 (表土, < 1 微米)	海南岛	未	1.61	305	53.5	17.0	317	蒙脱石, 高 岭类
			H ₂ O ₂	0.38	294	49.6	16.3		

* 楊德湧同志参加分析工作。 ** 用 $N \text{ NH}_4\text{Cl}$ 法测定。

根据净负电荷的减少量和腐殖质的去除量计算出的腐殖质的“表观负电荷”(表 1), 紅壤类土壤(标本 1、2、3 号)分别为每百克腐殖质 109、120、183 毫当量, 而下蜀黄土发育的水稻土和热带幼年土, 则分别为 252 和 317 毫当量。这种“表观负电荷”的差异之所以产生, 除了和它们的腐殖质的特性不同有关以外, 其有机-无机复合体的结合状态的不同, 也可能是重要的影响因素之一。从一般腐殖质的阳离子交换量来看, 每百克多在 200—500 毫当量之间^[10]。这里所测得的紅壤类土壤胶体腐殖质的“表观负电荷”显然是偏低了。这说明紅壤类土壤胶体的负电荷数量表现了矿质胶体和腐殖质之间的明显的非加和性, 而其它两种中性土壤胶体则加和性较好。陈家坊等^[11]在研究江苏南部的几种水稻土的有机-无机复合体时, 发现 G₁ 组复合体的腐殖质的代换量高, 即加和性较好, 而 G₂ 组复合体的腐殖质的代换量甚低, 表现了明显的非加和性。由于一般认为, G₁ 组主要是由钙所结合, 而 G₂ 组主要是由铁铝所结合, 所以看来, 我们所得的不同类型土壤的差别情况与它的同一种土壤中的差别情况, 趋势有相似之处。

二、紅壤胶体电荷的可变性

为了研究紅壤胶体的电荷性质随介质的 pH 而变化的情况, 我们应用 Schofield 的方法^[2], 测定了三种主要类型的紅壤, 即第四纪紅色粘土发育的紅壤、花岗岩发育的紅壤和砖紅壤的胶体(小于 1 微米)在不同 pH 时的电荷, 包括净负电荷、负电荷和正电荷, 得到了以下的结果:

1. 第四纪紅色粘土发育的紅壤: 标本系采自江西进贤的底土, 含有机质极少, 胶体含游离氧化铁 (Fe₂O₃) 9.1%。X 射线分析结果表明, 胶体的矿物组成以高岭类、伊利石和某些混层矿物为主。从表 2 可以看出, 这种紅壤胶体的净负电荷随 pH 的升高而增大, 对氯离子的吸附量则随 pH 的升高而迅速减少, 到 pH 6 以上时对氯离子表现为负吸附, 此

表2 第四紀紅色粘土发育的紅壤胶体(<1微米)的电荷(毫当量/100克)

未 处 理					去 游 离 氧 化 鉄*				
pH	淨負电荷	Cl ⁻ 吸附量	正 电 荷	負 电 荷	pH	淨負电荷	Cl ⁻ 吸附量	正 电 荷	負 电 荷
2.5	8.3	3.4	4.5	12.8	2.5	13.0(11.8)	1.4(1.3)	2.3(2.1)	15.3(13.9)
3.3	12.3	1.8	2.9	15.2	5.1	18.3(16.6)	0.3(0.3)	1.2(1.1)	19.5(17.8)
4.9	12.7	1.8	2.9	15.6	5.7	20.8(18.9)	-0.8(-0.7)	0	20.8(18.9)
5.5	15.5	0.6	1.7	17.2	7.3	23.5(21.4)	-0.9(-0.8)	0	23.5(21.4)
6.5	18.7	-1.1	0	18.7	7.7	24.7(22.5)	-1.0(-0.9)	0	24.7(22.5)
7.3	21.8	-1.1	0	21.8					
7.7	22.9	-1.1	0	22.9					

* 括号内的数据系以未去氧化鉄的标本为基准。

时不带有正电荷。这种胶体的負电荷在 pH 5 以下时基本保持不变(pH 2.5 时稍低),可以认为主要是永久負电荷,它应该是由 2:1 型粘粒矿物晶格中离子的同晶置换所引起的。在 pH 5 以上时負电荷随 pH 的升高而增加,即产生可变負电荷。这种胶体的永久負电荷约为每百克 16 毫当量,在 pH 7.7 时可变負电荷约为 7 毫当量。

当这种胶体去除游离氧化鉄 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -EDTA 法^[12])后,其电荷的变化趋势与未去鉄者基本相同,但对氯离子的吸附量显著减少,在 pH 5.5 以上时即出现負吸附。从淨負电荷和負电荷来看,去除游离氧化鉄后的胶体较未去鉄者为高。

2. 花崗岩发育的紅壤: 标本系采自广东信宜,系深度为 1 米的底土,胶体含腐殖质极少,含游离氧化鉄 (Fe_2O_3) 10.8%,胶体的矿物組成主要是高岭类,在 X 射綫衍射图上表明只有极少量的 2:1 型粘粒矿物。从表 3 看出,这种胶体仍带有淨負电荷,但较第四紀紅色粘土发育的紅壤为少。在 pH 7 左右时仍有少量氯离子吸附,在 pH 高到 7.7 时才出现少量負吸附,表明此时不存在正电荷。去除游离氧化鉄后,淨負电荷和負电荷都有或多或少的增加,并且氯离子吸附量显著降低,在 pH 7 以上时即不存在正电荷。

表3 花崗岩发育的紅壤胶体(<1微米)的电荷(毫当量/100克)

未 处 理					去 游 离 氧 化 鉄*				
pH	淨負电荷	Cl ⁻ 吸附量	正 电 荷	負 电 荷	pH	淨負电荷	Cl ⁻ 吸附量	正 电 荷	負 电 荷
2.4	4.0	3.9	4.2	8.2	3.1	6.6(5.9)	1.4(1.2)	1.5(1.3)	8.1(7.2)
3.0	5.0	3.3	3.6	8.6	4.2	9.4(8.4)	0.8(0.7)	0.9(0.8)	10.3(9.2)
4.2	6.9	2.1	2.4	9.3	6.4	11.9(10.6)	0.4(0.4)	0.5(0.4)	12.4(11.0)
6.0	9.4	0.7	1.0	10.4	7.0	12.8(11.4)	0.1(0.1)	0.2(0.2)	13.0(11.6)
6.9	11.3	0.4	0.7	12.0	7.3	13.1(11.7)	-0.1(-0.1)	0	13.1(11.7)
7.4	12.3	0.2	0.5	12.8	7.8	14.4(12.8)	0	0	14.4(12.8)
7.7	13.2	-0.3	0	13.2					

* 括号内的数据系以未去氧化鉄的标本为基准。

3. 砖紅壤: 标本系采自广东徐聞森林植被下,深約 50 厘米,胶体含腐殖质 1.51%,含游离氧化鉄 (Fe_2O_3) 15.9%,去腐殖质后胶体只含腐殖质 0.38%。胶体的矿物組成以高岭类、三水鋁石和氧化鉄为主^[8]。从表 4 可見,这种土壤胶体与前两种土壤胶体有所不同。这种胶体在低 pH 时带有淨正电荷,随 pH 的升高,淨正电荷减少,超过一定 pH 时胶

体变成带净负电荷。从图 1 可以看出, 其等电点 pH 在 4.0 左右, 去除腐殖质后等电点升高到 4.5 左右, 而去除腐殖质和游离氧化铁后则降低到 3.0 左右。这种胶体对氯离子的吸附量较前两种胶体都高, 表明正电荷较多, 在 pH 7 左右时仍有明显的正电荷存在。这种胶体的负电荷低, 没有明显的永久负电荷。去除腐殖质后的胶体, 在 pH 高于 4 时正电荷有所增加, 而净负电荷有较明显的减少。根据这一现象似乎可以认为, 部分腐殖质(约 0.8 毫当量)的交换点是与带正电荷的游离氧化铁相结合着。去除腐殖质和游离氧化铁后的胶体, 其正电荷有明显的减少, 其净负电荷和负电荷则较未处理者有明显的增加。

从上述三种胶体的净电荷的变化, 可以看出它们

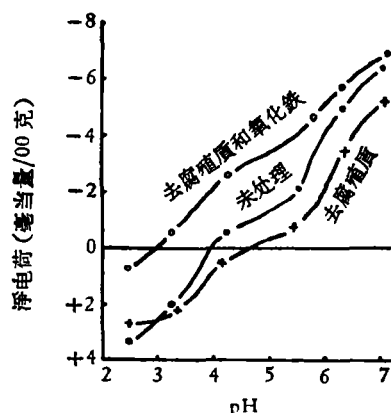


图 1 pH 对砖红壤胶体净电荷的影响

表 4 砖红壤胶体(<1 微米)的电荷(毫当量/100 克)

未 处 理				去 腐 殖 质				去游离氧化铁和腐殖质**			
pH	净负电荷*	Cl ⁻ 吸附量(即正电荷)	负电荷	pH	净负电荷*	Cl ⁻ 吸附量(即正电荷)	负电荷	pH	净负电荷*	Cl ⁻ 吸附量(即正电荷)	负电荷
2.4	-3.3	5.5	2.2	2.4	-2.7	5.5	2.8	2.4	-0.7(-0.6)	—	—
3.2	-2.0	5.0	3.0	3.3	-2.1	5.2	3.1	3.2	0.6(0.5)	3.4(2.9)	4.0(3.4)
4.1	0.5	3.4	3.9	4.1	-0.4	4.2	3.8	4.2	2.6(2.2)	2.9(2.4)	5.5(4.6)
5.5	2.2	2.1	4.3	5.4	0.8	3.2	4.0	5.8	4.8(4.0)	1.3(1.1)	6.1(5.1)
6.3	5.0	1.1	6.1	6.3	3.6	1.9	5.5	6.3	5.8(4.9)	1.1(0.9)	6.9(5.8)
7.0	6.4	0.9	7.3	7.0	5.3	1.5	6.8	7.1	6.9(5.8)	0.8(0.7)	7.7(6.5)

* 负号表示净正电荷。 ** 括号内的数据系以去腐殖质的标本为基准。

的等电性质有所不同。第四纪红色粘土发育的紅壤和花崗岩发育的紅壤胶体在所研究的

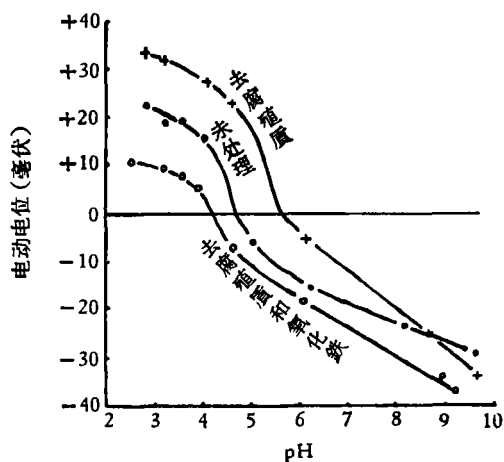


图 2 pH 对砖红壤胶体电动电位的影响

pH 范围内都带有净负电荷, 所以未出现等电点, 而砖红壤胶体则出现了等电点, 如图 1 所示。另外, 我们还用电泳法对该砖红壤胶体的等电性质进行了观测。电泳速度是用仿制 Mattson 的微电泳仪测定¹⁾, 从测得的电泳速度根据 Helmholtz-Smoluchowski 公式算出电动电位。所得结果示于图 2。可以看出, 未处理胶体的等电点 pH 约 4.7, 去除腐殖质后等电点 pH 升高到 5.6 左右, 去除腐殖质和游离氧化铁后等电点 pH 降低到 4.2 左右。两种方法所得的等电点的变化趋势相同, 即带负电荷的腐殖质可使砖红壤胶体的等电点降低, 而带正电荷的游离氧化铁等则使胶体

1) 借用蒋剑敏同志安装的电泳仪, 仪器结构和测定方法见文献[13]。

等电点升高。蔣劍敏等^[13]在研究有机質和鉄对紅壤胶体的等电性质的影响时,也得到了类似的结果。

比較图 1 和图 2 时可見,用电泳法測得的砖紅壤胶体的等电点比用 Schofield 的离子吸附法所測得結果为高,推想,这可能是由于两种方法所根据的原理和測定条件不同所造成的。前者是基于带电的胶体顆粒在电场中的移动方向和速度,測定时胶体悬液的浓度极稀(万分之二),游离电解质也很少。而后者是基于胶体对离子的吸附,所使用的电解质平衡溶液的浓度較高(0.2N)。所以两种測定方法所取得的結果的差异,可能与两种情况下胶体的扩散双电层的变异以及胶体对电解质的吸附状况有关。

土壤胶体化学家常常把土壤胶体看做“弱酸”或“胶体电解质”,并計算其 pK 值,这是

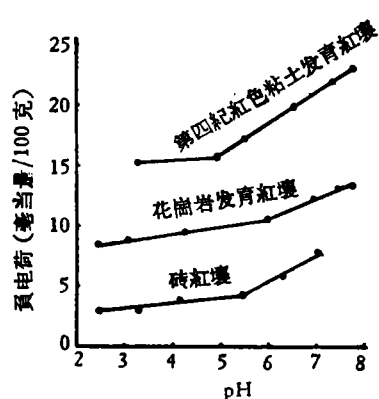


图 3 pH 对三种紅壤胶体負电荷的影响

从胶体的淨負电荷出发的。考虑到紅壤胶体带有一定数量的正电荷,如果以紅壤胶体的負电荷(已排除了正电荷的影响)随 pH 升降的变异量作为其解离程度的指标,似乎也有一定的意义。图 3 表示三种紅壤胶体的負电荷与 pH 的关系。可以看出,三种紅壤胶体都有一明显的轉折点。对第四紀紅色粘土发育的紅壤、花崗岩发育的紅壤和砖紅壤的胶体,其轉折点 pH 約分别为 5.0、6.0 和 5.5。这种現象似乎表明,在所研究的三种紅壤胶体上,存在着两种解离程度不同的交换点。在轉折点 pH 以下时, pH 对負电荷的影响較小, pH 变化一个单位时每百克胶体的負电荷增減量不大于 0.6 毫当量。在轉折点以上时,另一交换点起作用。此时, 第四紀紅色粘土发育的紅壤每变化一个 pH 单位負电荷增減約 2.6 毫当量,而砖紅壤和花崗岩发育的紅壤則分别为 2.1 和 1.6 毫当量左右。

由上述的結果和討論可以看出,紅壤胶体电荷的可变性很大,特别是砖紅壤胶体。这一特点不仅由正电荷、負电荷和淨电荷表現出来,并且在下一节中将要談到的表面电荷密度方面也表現出来。

三、紅壤胶体的比表面和表面电荷密度

(一) 紅壤胶体的比表面

为了計算土壤胶体的表面电荷密度,我們应用 Kinter 等的甘油吸附法^[14],測定了几个去除游离氧化鉄和未去鉄而去腐殖質的胶体的內、外表面积(表 5),用 Bower 等的乙二醇法^[15]測定了几个去除腐殖質和不去腐殖質的胶体的总表面积(表 1)。从表 5 看出,土壤胶体的比表面与其主要粘粒矿物組成相吻合。以高岭类和三水鋁石为主并有大量游离氧化鉄的砖紅壤胶体(标本 1 号),其比表面小,只有 56.9 平方米(每克,下同),以外表面为主;以高岭类、伊利石和部分混层矿物为主的第四紀紅色粘土发育的紅壤胶体(标本 3 号),其比表面稍大,为 92 平方米,其中外表面稍大于內表面;以蒙脫类和高岭类为主的热帶幼年土与以伊利石、混层矿物和高岭类为主的老漚田和老麦田,其比表面則較大,其中內表面大于外表面。表 5 中的 2 号标本系由砖紅壤发育的較老的水稻土,其胶体的比表

面較砖紅壤有明显的增大。

表 5 土壤胶体 (< 1 微米) 的表面积 (平方米/克)

序 号	标 本	处 理	游离 Fe_2O_3 (%)	内表面积	外表面积*	总表面积*
1	砖紅壤(底土) (广东徐聞)	去腐殖质	15.9	13.8	43.1	56.9
		去腐殖质和氧化鉄	—	18.4	19.2(16.1)	37.6(31.6)
2	砖紅壤发育的老水稻土(表土) (广东徐聞)	去腐殖质	14.6	45.9	63.7	110
		去腐殖质和氧化鉄	—	73.1	36.7(31.3)	110(94.0)
3	第四紀紅色粘土发育的紅壤(底土) (江西进賢)	去腐殖质	9.1	38.5	53.5	92.0
		去腐殖质和氧化鉄	—	42.6	40.2(36.5)	82.8(75.4)
4	老瀝田(表土) (江苏里下河地区)	去腐殖质	2.2	116	66.0	182
		去腐殖质和氧化鉄	—	109	62.0(61.0)	171(167)
5	老麦田(表土) (江苏里下河地区)	去腐殖质	3.5	122	83.0	205
6	热带幼年土(表土) (海南島)	去腐殖质	—	198	47.0	245
	高岭石**			0	15.0	15.0
	伊利石**			56	79	135
	蒙脱石**			568	81.4	649

* 括号内的数据系以不去游离氧化鉄为基准的表面积。

** 結果引自文献[14],系用未提純的粘土測定的。

紅壤胶体所含有大量游离氧化鉄,对胶体的比表面有显著的影响。从表 5 看出,去除游离氧化鉄后的胶体,其总表面积都减小,对于含游离氧化鉄多的紅壤类胶体(标本 1、2、3 号),其表面积减小得更多。考虑到游离氧化鉄只有外表面,不会有内表面,所以含氧化鉄高的紅壤类胶体(标本 1、2、3 号)去除游离氧化鉄后外表面的减小更为突出。根据胶体的游离氧化鉄含量和去除氧化鉄后外表面的减少量换算出的每克游离氧化鉄(Fe_2O_3)的“表观比表面”,砖紅壤为 170 平方米,第四紀紅色粘土发育的紅壤为 187 平方米,而砖紅壤发育的水稻土为 222 平方米,老瀝田为 227 平方米。我們所得的砖紅壤胶体的氧化鉄的比表面的結果与 Houn 等^[16]推算的一个棕色砖紅壤粘粒的氧化鉄的数值甚为一致。

腐殖质对胶体的比表面也有影响。去除腐殖质后表面积都有不同程度的减少(參看表 1),但其减少量并不与其腐殖质含量成比例关系。推想,腐殖质本身的性质以及它們与胶体中无机部分的結合方式等,对比表面也有影响。

(二) 紅壤胶体的表面电荷密度

土壤胶体的表面电荷密度决定着胶体周围的电场强度,与胶体的扩散双电层密切相关,因此它影响着土壤胶体的許多物理化学性质。由于胶体晶核的矿物组成的差异以及包被在晶核上的有机、无机胶膜的成分和状态的多样性,使胶体电荷和比表面的大小有所不同。同时,电荷在胶体上的分布也是不均一的。因此,表面电荷密度不但在不同的胶体上可能不同,就是在同一胶体顆粒上的不同部位,也是不一样的。因此,根据淨負电荷数

量和总表面积計算的表面电荷密度,只是代表一种平均值。

到目前为止,关于土壤胶体的表面电荷密度的研究,并未得到应有的重視,所以在土壤化学领域中还未見到这方面的专题論文,只在少数文章中有些零星結果。一般說,土壤表面电荷密度的数量級多在 $1-3.5 \times 10^{-7}$ 毫当量(每平方厘米,下同)(約相当于每平方厘米 $10-37$ 微庫仑)^[17,18,19]。Greene-Kelly^[20] 对几种不同的粘粒矿物測定的結果为,高岭石平均 2.0×10^{-7} 毫当量,水化云母平均 1.7×10^{-7} 毫当量,埃洛石和蒙脫石平均皆为 1.4×10^{-7} 毫当量,磨細的白云母为 3.6×10^{-7} 毫当量。他还提到蛭石約为 2.6×10^{-7} 毫当量。但 Quirk^[21] 和 Ormsby 等^[22] 对伊利石和高岭石等得到了不同的結果。

我們根据氯化銨法測定的淨負电荷和甘油吸附法測定的比表面,計算了某些胶体的表面电荷密度,結果列于表 6。可以看出,紅壤类胶体的表面电荷密度都比老瀝田(7 号标本)为低,其中广东徐聞的砖紅壤胶体(3 号标本)的表面电荷密度最低,每平方厘米仅 11.5 微庫仑。多数紅壤类胶体的表面电荷密度在每平方厘米 15—20 微庫仑之間。表 7 为前述的三种紅壤胶体在不同 pH 时的淨負电荷密度。由于胶体的淨負电荷随 pH 的升高而增加,而其比表面則基本不受 pH 的影响,所以它們的表面电荷密度随 pH 的升高而增大。从三种紅壤胶体来看,砖紅壤胶体的表面电荷密度最低,第四紀紅色粘土发育的紅壤似乎較花崗岩发育的紅壤稍高。因为这三种紅壤胶体去鉄后淨負电荷較未去鉄者为高,而比

表 6 紅壤胶体的表面电荷密度

序 号	标 本**	采 集 地 点	淨負电荷 (毫当量/100克)	表面积 (平方米/克)	电荷密度 (微庫仑/ 平方厘米)
1	花崗岩紅壤(底土, <1 微米)	广东信宜	10.8	56.5*	18.5
2	花崗岩水稻土(心土, <2 微米)	广东博罗	11.2	63.0*	17.2
3	砖紅壤(表土, <1 微米)	广东徐聞	8.2	69.1*	11.5
4	砖紅壤(心土, <1 微米)	福建漳浦	15.3	72.1*	20.4
5	砖紅壤性水稻土(心土, <2 微米)	广东徐聞	12.8	68.5*	18.0
6	砖紅壤性老水稻土(表土, <1 微米)	广东徐聞	24.3	110	21.3
7	老瀝田(表土, <1 微米)	江苏里下河	43.4	182	23.0

* 系以全为外表面积計算而得。 ** 去除腐殖质后的土壤标本。

表 7 紅壤胶体(<1 微米)在不同 pH 时的淨負电荷密度(微庫仑/平方厘米)

第四紀紅色粘土发育的紅壤				花崗岩发育的紅壤				砖 紅 壤*			
未 处 理		去游离氧化鉄		未 处 理		去游离氧化鉄		去腐殖质		去腐殖质 和氧化鉄	
pH	电荷密度	pH	电荷密度	pH	电荷密度	pH	电荷密度	pH	电荷密度	pH	电荷密度
2.5	8.7	2.5	15.1	2.4	6.8	3.1	19.6	2.4	-4.6	2.4	-1.8
3.3	12.9	5.1	21.3	3.0	8.5	4.2	28.0	3.3	-3.6	3.2	1.5
4.9	13.3	5.7	24.2	4.2	11.8	6.4	35.3	4.1	-0.7	4.2	6.7
5.5	16.3	7.3	27.4	6.0	16.0	7.0	38.0	5.4	1.4	5.8	12.3
6.5	19.6	7.7	28.8	6.9	19.3	7.3	38.9	6.3	6.1	6.3	14.9
7.3	22.9			7.4	21.0	7.8	42.7	7.0	9.0	7.1	17.7
7.7	24.0			7.7	22.5						

* 負号表示淨正电荷密度。

表面則减小,所以去除游离氧化铁的胶体,其表面电荷密度都有明显的增大。

从上述结果可以看出,红壤胶体的表面电荷密度似乎较其它中性土壤胶体为低。因为红壤的 pH 都在 7 以下,而表面电荷密度是随 pH 的降低而减小,所以,在自然情况下,红壤胶体的表面电荷密度比上述的测定结果应该还要低些,也就是比其它中性土壤低得更明显些。从上述结果还可看出,不同类型的红壤胶体,其表面电荷密度的大小也有一定的差异。

四、游离氧化铁对红壤胶体电荷的影响

以上各节所述的红壤的电荷特征,如负电荷较少,具有一定量的正电荷,电荷密度较小,并且与其它类型土壤比较起来具有较大的可变性等,大多与游离氧化铁的影响有一定的关系,以下分别讨论。

(一) 对电荷数量的影响

关于游离氧化铁对胶体电荷的影响的研究,大多采用去除氧化铁的办法,但从已有的研究结果来看,去铁后电荷的变化并不一致,有的增加,有的减小,有的则变化不大。对于这些不一致的结果,各个作者曾提出了不同的设想和解释^[23-26]。一般认为游离氧化铁带有正电荷,它抵销一部分胶体上的负电荷,同时也可能阻塞胶体上的一部分负交换点,所以去除游离氧化铁后,净负电荷增加。但是由于去铁时可能使胶体表面遭受一定的破损,所以某些胶体去铁后净负电荷并不增加,甚至反而减少。最近,Sumner^[4]应用 Schofield 的方法,研究了一个 Natal 的心土和一个高岭土,认为游离氧化铁在低 pH 时带有正电荷,而在高 pH 时则带有负电荷。

从我们得到的结果来看(表 2、3、4),红壤胶体去除游离氧化铁后,负电荷的变化因土而略有不同,但并未得到红壤胶体的游离氧化铁在高 pH 时带有负电荷的结论。

从表 4 看出,砖红壤胶体去除游离氧化铁后在 pH 7 左右时的正电荷较未去铁者有明显的减少,表明游离氧化铁此时仍带有正电荷。设想,游离氧化铁对砖红壤胶体电荷的影响的可能机制,一方面是其正电荷抵销了部分负交换点,另一方面它对负交换点也有物理掩盖作用。表 8 系砖红壤胶体去铁后正电荷和净负电荷的增减量。去铁后净负电荷的增加量(表 8 I 行),可以认为是由于游离氧化铁以物理掩盖和电性中和两种作用所固定的负交换点被释放出来所致。而正电荷的减少量(表 8 II 行)则可视为游离氧化铁所带有的正电荷量,前者减去后者(表 8 I—II 行)似可粗略的认为是由于游离氧化铁通过对负交换点的物理掩盖作用而对净负电荷所产生的影响。从表 8 看出,II 行之值皆大于 I—II 行之

表 8 砖红壤胶体去除游离氧化铁后电荷的增减量* (毫当量/100 克)

pH	净负电荷增加量 (I)	正电荷减少量 (II)	(I)—(II) (III)
3.0	2.6	2.2	0.4
4.0	2.4	1.8	0.6
5.0	2.5	1.6	0.9
6.0	2.0	1.3	0.7
7.0	0.5	0.8	-0.3

* 用作图法求得。

值,这似乎说明,游离氧化铁对所研究的砖红壤胶体的净负电荷的影响多半是由于其本身带有正电荷所引起,但是物理掩盖作用所产生的影响也同时存在。

另外,我们用氯化铵法测定了少部分胶体去铁前后的净负电荷,似乎有这样的趋势:砖红壤去铁后净负电荷大多增加或变化不大,红壤发育的水稻土去铁后净负电荷则大多减少,而红壤去铁后净负电荷的增减量较小。由于游离氧化铁的作用,以及去除游离氧化铁的过程中对粘粒矿物的电荷的影响的机制尚不十分清楚,所以这种趋势是否意味着在去铁过程中已固定的负交换点的释放,在含游离氧化铁较多的砖红壤中表现得较为明显,而还原处理对粘粒矿物的破坏作用在含游离氧化铁相对较少的水稻土中表现得较为明显,则是一个值得进一步探讨的问题。

(二) 对比表面的影响

游离氧化铁对胶体比表面的影响,可能是通过两种相反的作用。一方面由于游离氧化铁本身具有相当量的表面积,从而使胶体的比表面增大;另一方面由于游离氧化铁掩盖了一部分胶体晶核的表面积,而使胶体的比表面减小。从我们的结果来看(表5),红壤胶体去铁后比表面减小,因此似乎可以认为,游离氧化铁本身的比表面较其掩盖的比表面为大。由于游离氧化铁在掩盖胶体晶核表面的同时,其本身的表面积也减小了,所以游离氧化铁的实际比表面,应该较前面推算的“表观比表面”还要大些。由于从去铁后外表面的减少推算出的游离氧化铁的“表观比表面”较胶体晶核的比表面要大数倍,所以设想,红壤胶体的游离氧化铁不是以平整的均匀的胶膜包被在晶核的表面上,而可能是以多孔状的细分散的聚集体状态,不均匀地包被在胶体晶核的部分或全部表面上。

(三) 对表面电荷密度的影响

从取得的结果已知,游离氧化铁使胶体的净负电荷减少,使比表面明显的增大,所以,使胶体的表面电荷密度降低。从前面的有关结果看出,土壤胶体的表面电荷密度,江苏的老稻田较高,一般的红壤较低,砖红壤更低。考虑到胶体的游离氧化铁是依这种次序而增高,因此,上述的表面电荷密度的差异,除了与胶体的矿物组成等有关以外,游离氧化铁的影响也应该是一个原因。关于这一点,还可以从砖红壤胶体的表面电荷密度与高岭石的表面电荷密度相比较中看出。由于高岭石的表面电荷密度大多在每平方厘米 20 微库仑以上^[20,21,22],而以高岭类为主的砖红壤胶体,其表面电荷密度却低到 10 微库仑左右,这就有理由认为砖红壤的大量游离氧化铁对于降低其表面负电荷密度,起着重要的作用。

五、红壤胶体电荷的肥力意义

土壤胶体电荷数量的多少,相对的表示其对养分离子保持的多少,而其表面电荷密度(它决定着胶体颗粒周围的电场强度)的大小,则相对的表示保持养分离子的牢固程度。红壤胶体的负电荷数量和表面电荷密度较其它类型土壤胶体为低,这是它的一个缺点。但它随 pH 的变化而有较大的可变性,这在土壤肥力意义上又是一个重要特点。当红壤由于施入石灰或其它碱性肥料,或由于渍水而使 pH 升高时,胶体的净负电荷增加,表面电荷密度也增大,这对提高红壤保蓄养分的数量和牢固程度都有重要意义。例如广东的砖红壤胶体,如果在相当于自然土壤的 pH 的基础上提高 pH 一个单位,即可增加净负电荷一倍以上,这就意味着保肥能力提高一倍以上;同时由于表面电荷密度的提高,也增强了

保持养分的牢固程度。由于腐殖质的增加和游离氧化铁的去除都使净负电荷增多,所以,有机肥料的施用和渍水还原所导致的游离氧化铁的适量减少,都可以增加红壤的保肥能力。由于红壤的保肥能力较低而有机部分的相对贡献较其它类型土壤为大,因此,有机肥料的施用应该具有更为重要的意义。此外,在多雨的红壤地区,土壤对阴离子如硝酸根和硫酸根的保持能力也是很重要的,从这个角度来看,游离氧化铁所引起的正电荷,也具有一定的意义。

六、摘 要

红壤胶体的负电荷较其它类型土壤为少,而正电荷则较多。红壤胶体的腐殖质的“表观负电荷”也较小,但对胶体负电荷的相对贡献却较大。这些特点,砖红壤胶体表现得更为突出。

红壤胶体的电荷具有较大的可变性。第四纪红色粘土发育的红壤在 pH 5 以上时产生可变负电荷,在 pH 6 以上时对氯离子为负吸附;砖红壤在低 pH 时带净正电荷, pH 较高时带净负电荷,其等电点 pH 约为 4.0。腐殖质使砖红壤的等电点降低,游离氧化铁使等电点升高;花岗岩发育的红壤的负电荷数量介于上两种土壤之间,没有出现等电点。这三种红壤胶体的负电荷有随 pH 升高而增加的趋势,在 pH 5—6 处有一转折点。由此看来,这三种胶体上可能存在着两种解离程度不同的交换点。

红壤胶体的比表面较小,当去除游离氧化铁后,表面积特别是外表面显著减小。游离氧化铁的“表观比表面”较胶体晶核者大数倍,推想,游离氧化铁可能是以多孔状的聚积体形态,包被在胶体晶核的表面上。

根据红壤胶体的净负电荷和比表面算得的红壤胶体的表面电荷密度,一般多在每平方厘米 15—20 微库仑之间,某些砖红壤可低到 10 微库仑左右。去除游离氧化铁后,表面电荷密度显著增大。

参 考 文 献

- [1] Schofield, R. K.: The electrical charges on clay particles. *Soils and Fertilizers*, 2, 1—5, 1939.
- [2] Schofield, R. K.: Effect of pH on electric charges carried by clay particles. *J. Soil Sci.*, 1, 1—8, 1949.
- [3] Fieldes, M. and Schofield, R. K.: Mechanisms of ion adsorption by inorganic soil colloids. *N. Z. J. Sci.*, 3, 563—579, 1960.
- [4] Sumner, M. E.: The effect of Sodium dithionite on the surface properties of clays. *Agrochimica*, 6, 183—189, 1962.
- [5] Mehlich, A.: Charge characterization of soils. *Trans. 7th Intern. Congr. Soil Sci.*, 2, 292—302, 1960.
- [6] Coleman, N. T. et al.: Cation-exchange capacity and exchangeable cations in Piedmont soil of North Carolina. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23, 146—149, 1959.
- [7] Pratt, P. F.: Effect of pH on the cation-exchange capacity of surface soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 25, 96—98, 1961.
- [8] 张效年、李庆远: 华南土壤的粘土矿物组成。《土壤学报》, 第 6 卷, 178—192, 1958。
- [9] 张效年: 海南岛热带土壤的粘土矿物。《土壤学报》, 第 11 卷, 36—52, 1963。
- [10] Bremner, M. J.: Some soil organic-matter problems. *Soils and Fertilizers*, 19, 115—123, 1956.
- [11] 陈家坊、杨国治: 江苏南部几种水稻土的有机-矿质复合体性质的初步研究。《土壤学报》, 第 10 卷, 183—192, 1962。
- [12] Asami, T. and Kumada, K.: A new method for determining free iron in paddy soils. *Soil and Plant*

Food, 5, 141—146, 1959.

- [13] 蒋剑敏、沈壬水: 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, 1962。
- [14] Kinter, E. B. and Diamond, S.: Pretreatment of soils and clays for measurement of external surface area by glycerol retention. *Clays and Clay Minerals, Proc. Seventh Nat. Conf. Clays and Clay Minerals*, 125—134, 1959.
- [15] Bower, C. A. et al.: Ethylene glycol retention by soil as a measure of surface area and interlayer swelling. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 16, 342—345, 1952.
- [16] Hough, K. H. and Chen, T. T.: Certain physico-chemical properties of the Pinchen clay and the function of its free iron oxide and organic matter. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23, 270—273, 1959.
- [17] Bower, C. A.: Cation-exchange equilibria in soils affected by Na salt. *Soil Sci.*, 88, 32—35, 1959.
- [18] Pratt, P. F. et al.: Effect of pH on the sodium-calcium exchange equilibria in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 26, 227—230, 1962.
- [19] Mortland, M. M.: Specific surface and its relationship to some physical and chemical properties of soil. *Soil Sci.*, 78, 343—347, 1954.
- [20] Greene-Kelly, R.: Charge densities and heats of immersion of some clay minerals. *Clay Min. Bull.*, V. 5, No. 27, 1—8, 1962.
- [21] Quirk, J. P.: Significance of surface areas calculated from water vapor sorption isotherms by use of the B. E. T. equation. *Soil Sci.*, 80, 423—430, 1955.
- [22] Ormsby, W. C. et al.: Surface area and exchange capacity relation in a Florida kaolinite. *Jour. Amer. Ceramic Soc.*, 43, 44—47, 1960.
- [23] Drosdoff, M.: The separation and identification of the mineral constituents of colloidal clay. *Soil Sci.*, 39, 463—478, 1935.
- [24] Troug, E. et al.: Procedure for special type of mechanical and mineralogical soil analysis. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1, 101—112, 1936.
- [25] Dion, H. G.: Iron oxide removal from clay and its influence on base-exchange properties and x-ray diffraction patterns of clays. *Soil Sci.*, 58, 411—424, 1944.
- [26] Deb, B. C.: The estimation of free iron oxides in soils and clays and their removal. *J. Soil Sci.*, 1, 212—220, 1950.

STUDIES ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SOILS

III. CHARGE CHARACTERISTICS OF THE CLAY FRACTION OF RED SOILS

CHANG SHIAO-NIAN AND CHIANG NENG-HUI

(Institute of Soil Science, Academia Sinica)

(SUMMARY)

The charge characteristics of the clay fraction of red soils under present investigation are summarized as follows:

(1) The clay fraction of red soils carries a smaller amount of negative charge, but a greater amount of positive charge than that of neutral soils of temperate regions. The humus of the clay fraction of red soils has smaller calculated "apparent negative charge" than that of neutral soils, but it gives a relatively large quantity of negative charge to the entire clay. These characteristics are more significant for certain laterites.

(2) The electric charge carried by the clay fraction of red soils varies distinctly at different pH and in different soil types. For a red soil derived from Quarternary red clay in central China, a variable negative charge appears at soil acidity stronger than pH 5, and a negative adsorption of chloride takes place at pH above 6. The laterite carries net negative charge at higher pH and net positive charge at lower pH with an isoelectric point of about pH 4. In the laterite isoelectric point increases after the removal of humus but decreases after the removal of humus and free iron oxides. The variability of electric charge of the red soils derived from granite in southern China lies in between that of the above-mentioned soils.

In view of the linear relationship between the negative charge and the pH value and in view of the appearance of an inflection point within the range of pH 5—6, it is inferred that the clay fraction of these red soils possesses two types of negative exchange sites with different degrees of ionization.

(3) The specific surface area of the clay fraction of red soils is relatively low. The removal of free iron oxides causes a considerable reduction in specific surface area, especially the external surface area. Since the calculated "apparent specific surface area" of free iron oxides shows a value several times larger than that of the residue, it is supposed that the coatings of free iron oxides might be present on the clay surface in a finely divided and porous state.

(4) The surface charge density of red soils obtained by dividing the net negative charge by the specific surface area is generally between 15—20 μ -coulombs per cm^2 , or as low as 10 μ -coulombs for some laterites. It increases appreciably with the rise of pH or the removal of free iron oxides.

(5) The experimental results lead to the conclusion that the free iron oxides play an important rôle in determining the charge characteristics of red soils.