

# 两种夏威夷热带土壤的表面电荷特征\*

李学垣

(华中农学院土壤农化系)

## 摘 要

本文研究了典型三水铝矿腐殖质氧化土 (Halii Soil) 和水化不饱和火山灰始成土 (Maile Soil) 的表面电荷特征。测出 Maile 粉砂壤土的比表面比 Halii 粉砂粘土的比表面将近大一倍。Maile 粉砂壤土的表面电荷零点 ( $pH_0$ ) 为 5.90, Halii 粉砂粘土的  $pH_0$  为 4.55; 钙离子的吸附使土壤的  $pH_0$  移至较低值, 硫酸根离子的吸附使  $pH_0$  移至较高值。Maile 粉砂壤土的  $pH_0 > ZPNC$  (净电荷零点), Halii 粉砂粘土的  $pH_0 < ZPNC$ 。根据 Uehara 和 Gillman<sup>[12]</sup> 表面电荷模式, Halii 粉砂粘土带永久净正电荷, Maile 粉砂壤土带永久净负电荷。

土壤颗粒表面的电荷支配着很多重要的物理化学性质, 这些物理化学性质对土壤管理和合理利用是非常重要的。例如, 土壤的离子交换性使土壤能起到植物营养元素贮藏库的作用。而各种离子的吸持直接地取决于各种土壤成分的电荷符号和数量<sup>[10]</sup>。土壤团聚体的稳定性及其抗侵蚀或抗分散的能力与土壤是否含有两性物质(如倍半氧化物)和这些物质的相互作用方式有关<sup>[4]</sup>。由于土壤表面电荷与土壤的肥力性状紧密相关, 因此在近 20 年中, 许多学者对土壤表面电荷曾进行了大量的工作。

土壤表面电荷起源于土壤矿物成分的同晶置换作用和土壤固体表面功能团的离子化作用。由这两种机理, 分别产生了土壤的永久电荷和可变电荷。

虽然有纯可变电荷体系的土壤存在, 但更普遍的是既含有永久电荷胶体, 又含有可变电荷胶体的土壤。因为进行土壤管理时, 对有关土壤数据的阐明取决于对土壤胶体表面电荷特征的了解, 所以人们总希望能把永久电荷成分和可变电荷成分对土壤性态的影响加以区分。本研究旨在用 Uehara 和 Gillman<sup>[5,12]</sup> 提出的土壤表面电荷模式来测定夏威夷氧化土和火山灰土的表面电荷特征。

## 一、材料和方法

(一) 供试土样 本研究用的土壤, 一个是 Halii 粉砂粘土, 属于典型三水铝矿质腐殖质氧化土亚类, 它属于粘质的、氧化的、等温的过高温土族。取样深度为 25—75 厘米。另一个是 Maile 粉砂壤土, 属于发育于火山灰的水化不饱和火山灰始成土亚类, 它属于触变性的、等温中温土族。取样深度为 18—125 厘米。两个供试土壤的主要性质列于表 1。

从表 1 可见, Halii 粉砂粘土以晶质铁、铝氧化物为主; Maile 粉砂壤土以非晶形的氢氧化铁、氢氧化铝和铝硅酸盐为主。Maile 粉砂壤土的有机质含量大大的超过了 Halii 粉砂粘土的有机质含量。

\* 本工作是由美国东西方文化技术交流中心资助, 在夏威夷大学 G. Uehara 教授指导下, 在夏威夷大学农学土壤系完成的。

表 1 供试土壤的重要特性  
Table 1 Important characteristics of tested soils

土 壤 Soil	主 要 矿 物 Dominant minerals	pH*		阳离子交 换量** (meq/100g) CEC	有机碳(%) Organic carbon
		H <sub>2</sub> O	KCl		
Maile 粉砂壤土	水铝英石, 针铁矿, 高岭石	6.73	5.68	85.80	7.90
Halii 粉砂粘土	高岭石, 三水铝石, 针铁矿, 赤铁矿	4.69	5.35	—	1.42

\* 水土比为 1:1, KCl 为 1 当量浓度的溶液;

\*\* pH7 的 NH<sub>4</sub>OAc 提取。

由于火山灰始成土一旦脱水就可能变为不可逆的,并随之而失去许多自然的特征<sup>[4]</sup>,因此,整个实验过程中,尽量避免对土壤样品进行剧烈的化学和物理处理。火山灰始成土和氧化土都用塑料袋密封保存,一直保持着自然的湿度状态。

(二) 表面电荷和表面电荷零点(pH<sub>0</sub>)的测定 表面电荷和表面电荷零点的测定是按 Van Raij 和 Peech<sup>[11]</sup> 提出的步骤进行的。即用 1N、0.1N、0.01N、0.001N 等四种浓度的电解质,分别加入不同数量的酸或碱,其中包括一个空白(即不加酸、碱)。搅拌,平衡数天后,用 pH 计测定其 pH。然后换算成一定 pH 和电解质浓度下土壤吸附的氢离子和羟基离子的数量,以此反映表面电荷状况。以吸附氢离子和羟基离子量为纵坐标,以其相应的 pH 值为横坐标,绘制成曲线图。在一定的 pH 值下,不同浓度电解质的上述曲线(特别是 0.01 和 0.001N 的电解质的曲线)相交于一点。我们称该点为表面电荷零点,以 pH<sub>0</sub> 表示。

本研究用的电解质有氯化钠、硫酸钠、氯化镁、硫酸镁、氯化钙和硫酸钙。

(三) 用乙二醇法和氮气吸附法测定土壤的表面积 用乙二醇法测定土壤表面积是按 Bower 等<sup>[12]</sup> 阐述的方法进行的。称 1.0 克土样放入已知重量的铝盒。将铝盒置于盛有约 250 克 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的真空干燥器中,用真空泵抽气一小时,并使其逐渐地干燥至恒重。以最少量的乙二醇滴入土壤样品将土壤湿润。把铝盒放进盛有约 120 克氯化钙-乙二醇溶剂化物的真空干燥器中,抽气 1 小时,在 25±1℃ 下,放置 16 到 24 小时后再抽气 30 分钟。约 48 小时后,取出铝盒并称重。以后每相隔 8 到 16 小时重复上述操作一次,直至两次连续的称重相差小于 0.1 毫克。

用氮气吸附法测定土壤表面积,是以 BET 吸附方程为基础的,是在接近液态氮的沸点温度(-196℃)和真空条件下进行的。用 Parkin-Elmer Shell Model 212D 吸附计测定氮气吸附。

## 二、结果和讨论

### (一) 表面电荷密度与表面电荷零点(pH<sub>0</sub>)

用四种浓度的氯化钠作电解质时,以氢离子与羟基离子的吸附密度(毫克当量/100 克土)作为 pH 的函数绘制成曲线图。从 Maile 粉砂壤土的曲线图中(图 1)得出它的 pH<sub>0</sub> 值为 5.90。从 Halii 粉砂粘土的曲线图中(图 2),得出它的 pH<sub>0</sub> 值为 4.55。这些数值与土壤中主要矿物成分的 pH<sub>0</sub> 值相符。据 Parks 等报道:高岭石的 pH<sub>0</sub> 值为 3.3 和 5.0,结晶态氧化铁为 6.6 和 8.7,结晶态氧化铝一般在 7.7 以上<sup>[1,3,8,9]</sup>;非晶形铝硅酸盐如水铝英石的 pH<sub>0</sub> 为 6.2<sup>[7]</sup>;非晶形氢氧化物的 pH<sub>0</sub> 在 8.0 左右。含有较多量水铝英石和痕量 2:1 型矿

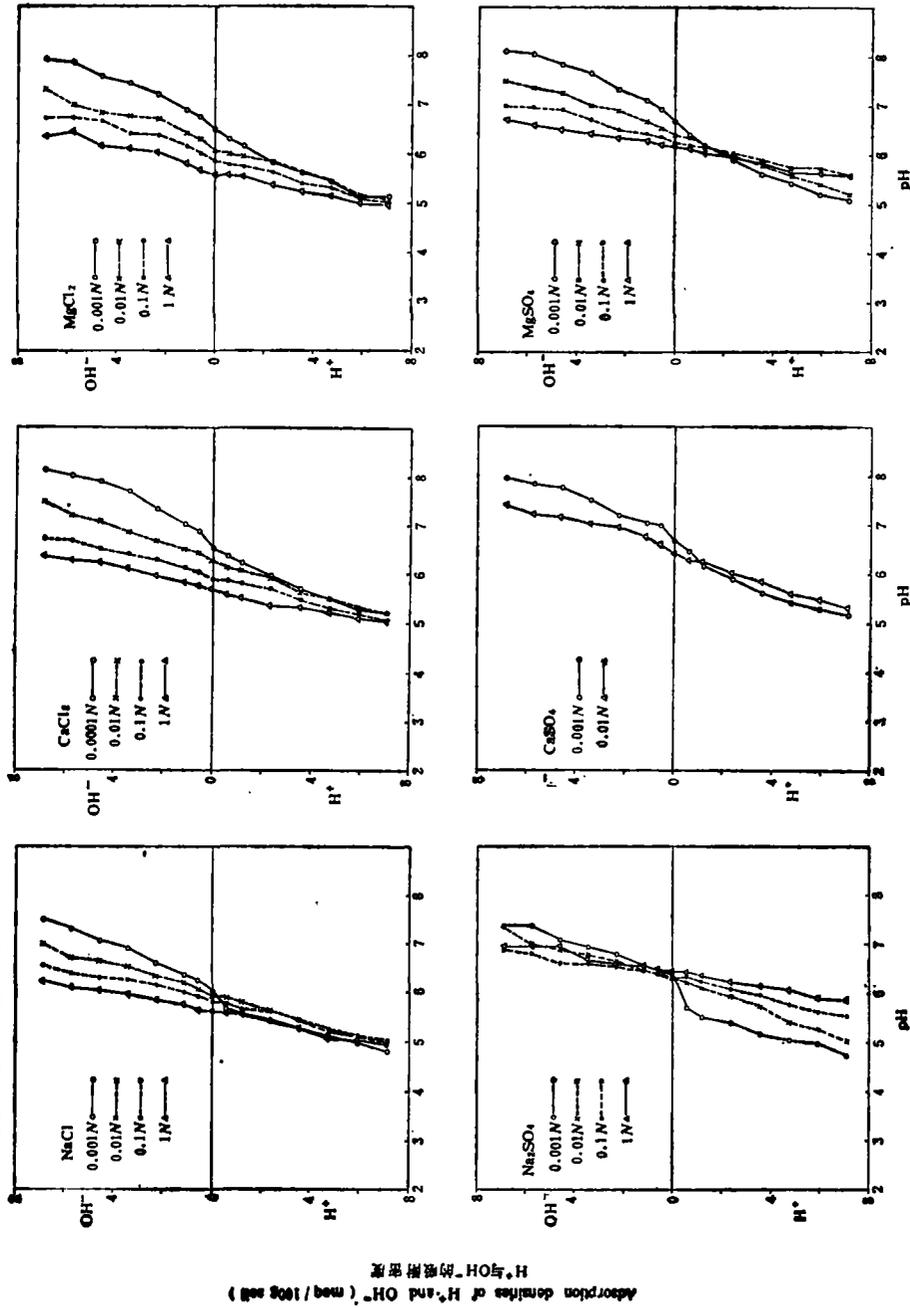


图 1 Maile 粉砂壤土的表面电荷与  $pH_0$   
 Fig. 1 Surface charge and  $pH_0$  of Maile silty loam

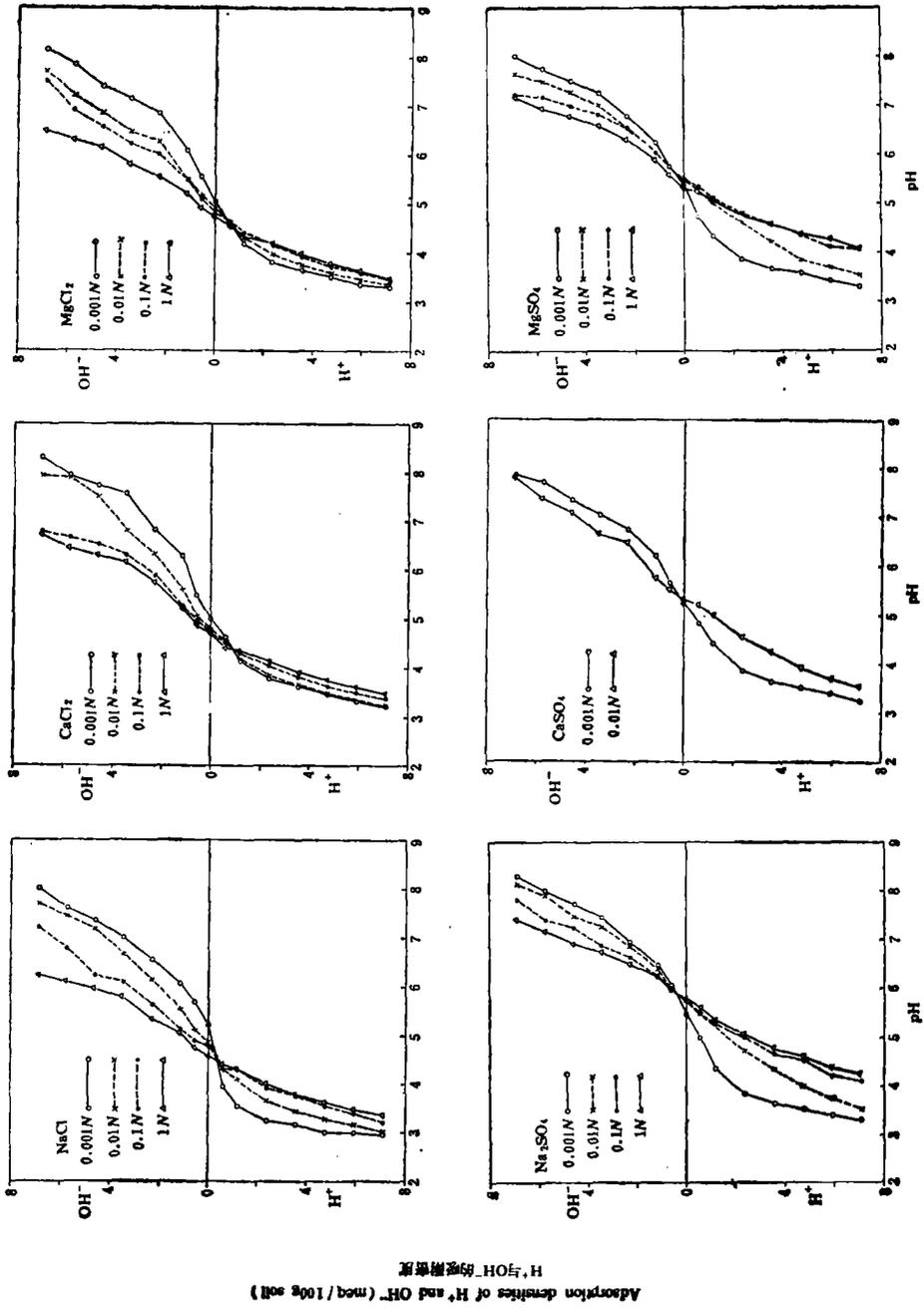


图 2 Halii 粉砂粘土的表面电荷与 pH。  
 Fig. 2 Surface charge and  $pH_0$  of Halii silty clay

物的 Maile 粉砂壤土, 其  $pH_0$  似乎比想像的要低。这可能是由于它含有较高量的有机质。Voss<sup>[14]</sup>曾提出有机质与痕量的 1:1 型和 2:1 型粘粒矿物都可把体系的  $pH_0$  移至较低值。以含高岭石和三水铝石为主的 Halii 粉砂粘土,  $pH_0$  比预计的要低, 这似乎与氧化物表面吸附的有机质有关。

当电解质为硫酸钠、氯化钙、硫酸钙、氯化镁与硫酸镁时, 从 Maile 粉砂壤土和 Halii 粉砂粘土的氢离子与羟基离子吸附密度作为  $pH$  的函数绘制成的曲线图中, 得出的这两个土壤相应的  $pH_0$  值列于表 2。

表 2 不同电解质溶液时两种土壤的  $pH_0$  值  
Table 2 The  $pH_0$  of Halii soil and Maile soil in different electrolyte solutions

土壤 Soil	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>
Maile	5.90	6.30	5.55	6.25	5.85	6.20
Halii	4.55	5.90	4.40	5.40	4.60	5.60

从图 1 和图 2 或表 2 的  $pH_0$  值中, 可以看出钙离子的吸附使  $pH_0$  移向较低值; 硫酸根离子的吸附使  $pH_0$  移向较高值; 镁离子的吸附引起的  $pH_0$  值的移动幅度比较小。当电解质中同时具有钙离子和硫酸根离子时,  $pH_0$  值是移向较高值还是移向较低值, 就看钙离子与硫酸根离子的吸附对  $pH_0$  值移位影响的相对强弱。就所测定的 Maile 粉砂壤土与 Halii 粉砂粘土而言, 似乎硫酸根离子的吸附对  $pH_0$  值移位的影响, 比钙离子吸附的影响要大些。

## (二) 土壤的比表面

用乙二醇吸附平衡法和氮气吸附法测定土壤的比表面, 其结果是: 用乙二醇吸附平衡法测定的 Maile 粉砂壤土的比表面为每克土 193 平方米, Halii 粉砂粘土的比表面为每克土 104 平方米。Maile 粉砂壤土的比表面显著地大于 Halii 粉砂粘土的比表面。用氮气吸附法测定的 Maile 粉砂壤土的比表面为每克土 126 平方米, Halii 粉砂粘土的比表面为每克土 121 平方米, 两者相差不大。这与 Maile 粉砂壤土含有较多的具有高比表面的水铝英石和痕量的 2:1 型粘粒矿物或间层矿物相符, 另外, 土壤含有高量的有机质也有助于它具有高的比表面。

## (三) 土壤永久电荷符号的判别

一般情况下, 土壤既含有永久电荷胶体, 又含有可变电荷胶体。土壤中的永久电荷最普遍的是负电荷, 但有人证明有的土壤中也存在永久正电荷<sup>[11]</sup>。本研究用 Uehara 和 Gillman<sup>[12]</sup>的模式根据表面电荷零点 ( $pH_0$ ) 和净电荷零点 (ZPNC) 的位置来判别土壤永久电荷符号的正负。

本研究所采用的方法如下: 土壤样品用 0.01 M KCl 平衡, 用 Schofield<sup>[10]</sup> 法计算土壤所吸附的  $K^+$  和  $Cl^-$  量, 再用 Uehara 和 Gillman<sup>[12]</sup> 的表面电荷模式判别 Maile 粉砂壤土和 Halii 粉砂粘土永久电荷的符号。

Halii 粉砂粘土的  $pH_0 = 4.55$ , 将土壤用  $0.01 M$  KCl 平衡后在溶液 pH 为 5.37 时, 每百克土吸附的  $Cl^-$  为 3.56 毫克当量, 吸附的  $K^+$  为 1.76 毫克当量。即在 pH 5.37 时土壤吸附的阳离子量比吸附的阴离子量少。换句话说, 在 pH 5.37 时, Halii 粉砂粘土表面的正电荷量比负电荷量大。从而可以看出 Halii 粉砂粘土的表面净电荷零点 (ZPNC) 大于 5.37, 也就是说 Halii 粉砂粘土的  $pH_0 < ZPNC$ , 所以它的永久正电荷量比永久负电荷的量多。这意味着 Halii 粉砂粘土的净永久电荷是带正电的。Tessen 和 Zauyah<sup>[11]</sup> 根据用氧化土作的实验中, 得到在氧化铁中  $Ti^{4+}$  置换  $Fe^{3+}$  的结果, 解释为什么氧化土具有永久净正电荷。

Maile 粉砂壤土的  $pH_0 = 5.90$ , 用  $0.01 M$  KCl 将土壤平衡后在溶液 pH 为 5.65 时, 每百克土吸附的  $Cl^-$  为 4.14 毫克当量, 吸附的  $K^+$  为 19.65 毫克当量。即在 pH 5.65 时土壤吸附的阳离子量比吸附的阴离子量多。也就是说, 在 pH 5.65 时, Maile 粉砂壤土的表面正电荷量比负电荷量小。即 Maile 粉砂壤土的表面净电荷零点 (ZPNC) 小于 5.65, Maile 粉砂壤土的  $pH_0 > ZPNC$ , 所以它的永久正电荷量比永久负电荷量小, 其净永久电荷是带负电的。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Atkinson, R. J., Posner, A. M. and Quirk, J. P., 1967: Adsorption of potential-determine in ions at the ferric oxide — aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.*, 71: 550—558.
- [ 2 ] Bower, C. A. and Goertzen, J. O., 1959: Surface area of soils and clays by an equilibrium ethylene glycol method. *Soil Sci.*, 87: 289—292.
- [ 3 ] Breeuwsma, A. and Lyklema, J., 1973: Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer of hematite ( $\alpha-Fe_2O_3$ ). *J. Coll. Interface Sci.*, 43: 437.
- [ 4 ] EL-Swaify, S. A., 1973: Structure changes in tropical soils due to anions in irrigation water. *Soil Sci.*, 115: 64—72.
- [ 5 ] Gillman, G. P. and Uehara, G. 1980: Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals. II. Experimental. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 44: 252—255.
- [ 6 ] Kanehiro, Y. and Sherman, G. D. 1956: Effect of dehydration-rehydration as C. E. C. of Hawaii soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 20: 341.
- [ 7 ] Limura, K., 1961: Acidic property and ion exchange in allophane. *Clay Sci.*, 1: 28—32.
- [ 8 ] Parks, G. A., 1965: The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.*, 65: 177—198.
- [ 9 ] Parks, G. A., 1967: Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals: Isoelectric point and zero point of charge. *Adv. Chem. Series.*, 67: 121—160.
- [ 10 ] Schofield, R. K., 1949: Effect of pH on electric charge carried by clay particles. *J. Soil Sci.*, 1: 1—8.
- [ 11 ] Tessens, E. and Siti Zauyah., 1982: Positive peranent charge in oxisols. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 46: 1103—1106.
- [ 12 ] Uehara, G. and Gillman, G. P., 1980: Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: I. Theory. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 44: 252—255.
- [ 13 ] 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.
- [ 14 ] Voss, R. L., 1969: Characteristics and genesis of the Akaka and Hilo soils of the island of Hawaii. Unpublished M. S. thesis, University of Hawaii.

## CHARGE CHARACTERISTICS OF A TYPIC GIBBSIHUMOX AND A HYDRIC DYSTRANDEPT

Li Xueyuan

*(Department of Soil Science, Huazhong Agricultural College)*

### Summary

Charge characteristics of a typic Gibbsihumox (Halii soil) and a hydric Dystrandept (Maile soil) were investigated. The specific surface of Maile soil is about two times greater than that of Halii soil. The  $pH_0$  of Maile soil equal to 5.90 and  $pH_0$  of Halii soil equal to 4.55 specifically, adsorbed calcium ions shift the  $pH_0$  to lower values and specifically adsorbed sulfate anions shift the  $pH_0$  to higher values, when  $CaCl_2$  or  $Na_2SO_4$  and  $CaSO_4$  are used as the supporting electrolytes. It was found that a positive permanent charge existed for the Halii soil and a negative permanent charge existed for the Maile soil by using the surface charge model developed by Uehara and Gillman.