

中南地区几种土壤的表面电荷特性*

IV. 氧化铁铝对土壤表面电荷性质的影响

刘冬碧

(湖北省农业科学院土壤肥料研究所, 武汉 430064)

贺纪正 刘凡 李学垣

(华中农业大学亚热带土壤资源与环境开放实验室, 武汉 430070)

SURFACE CHARGE CHARACTERISTICS OF SOILS IN CENTRAL AND SOUTHERN CHINA IV. THE EFFECT OF Fe AND Al OXIDES ON SURFACE CHARGE CHARACTERISTICS OF SOILS

Liu Dong-bi

(Hubei Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430064)

He Ji-zheng Liu Fan Li Xue-yuan

(Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070)

关键词 正电荷, 负电荷, 电荷零点, 净电荷零点, DCB 提取的氧化铁铝, 非晶形氧化铁铝
中图分类号 S153.2

热带亚热带土壤中存在着性质活跃且含量较高的氧化铁和氧化铝, 其对土壤的物理、化学及肥力性质等有着深刻的影响, 由于它们带有大量的可变电荷而使其行为在土壤表面电荷性质的研究中倍受关注^[1~6]。就氧化铁对土壤表面电荷性质的影响, 一些学者采用 DCB 处理脱去土壤中游离铁的方法, 将处理后土壤表面电荷性质的变化归结为游离铁的作用^[1~3]。事实上, DCB 对土壤的提取液中, 存在着一定数量的氧化铝, 因此, “DCB 提取的游离铁”对土壤表面电荷的影响应视为“DCB 提取的游离铁和部分氧化铝”的共同作用。本研究在比较我国中南地区几种土壤的电荷零点和永久负电荷量测定方法、探讨土壤表面电荷特性及其与土壤固相组成关系的基础上^[7~9], 用 DCB 溶液处理土壤, 观察其正负电

* 国家自然科学基金(49301013)和湖北省自然科学基金(96J057)资助项目

收稿日期: 1999-04-11; 收到修改稿日期: 2000-05-20

荷、电荷零点(PZC)和净电荷零点(PZNC)的变化,以进一步明确氧化铁铝对土壤表面电荷性质的作用。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土样的基本性状分别列于表1和表2。

表1 供试土壤的基本性质

样号	土壤	采样点	母质	层次 (cm)	有机质 (g/kg)	粘粒含量 (g/kg)	pH (H ₂ O)	ECEC cmol/kg
1	赤红壤	广东惠阳	花岗岩	45~90	5.00	333	5.48	1.83
2	红壤	湖南郴县	Q2	30~57	11.2	471	4.89	3.32
3	红壤	湖北咸宁	Q2	15~40	11.0	482	5.13	7.04
4	黄棕壤	湖北武汉	Q3	16~42	19.7	289	5.98	8.05
5	黄棕壤	湖北孝感	Q3	20~46	4.31	222	6.96	17.2

表2 供试土壤的氧化铁铝含量和粘土矿物组成

样号	非晶形氧化物(g/kg)			DCB提取的氧化物(g/kg)			粘土矿物组成 ¹⁾ (%)
	Feo	Al _o	Feo+Al _o	Fed	Ald	Fed+Ald	
1	2.35	3.76	6.11	48.0	11.1	59.1	Kt(95),G(Tr),H(Tr),1.4In(Tr)
2	2.23	3.70	5.93	46.2	10.6	56.8	Kt(90),1.4In(10), H(Tr)
3	5.55	4.93	10.48	43.5	7.71	51.2	H(50),Kt(40),1.4In and V(10)
4	3.63	3.44	7.07	24.6	4.57	29.2	H(50),1.4In and V(25),Kt(25)
5	5.68	3.61	9.29	30.3	4.73	35.0	H(65),V(20),Kt(15)

1) Kt-高岭石, G-三水铝石, H-水云母, V-蛭石, 1.4In-1.4nm过渡矿物, Tr-微量

1.2 测定方法

土样过60目筛,基本性质的测定均用常规方法。

样品的处理:取一定量过60目筛的土样,用DCB溶液脱去游离铁(铝),然后依次用1mol/L、0.2mol/L的KCl溶液及去离子水洗涤制成KCl饱和样品,60℃以下烘干,过60目筛备用。同时称样品在处理后的重量。原土(预先制成了KCl饱和样品^[7~9])及处理后的土样同时测定:

电荷零点(PZC)及永久负电荷量(δ_p)的测定:盐滴定-电位滴定法^[5,7];

净电荷零点(PZNC)及不同pH下土壤对K⁺、Cl⁻吸附量的测定:离子吸附法^[9,10]。

2 结果与讨论

2.1 氧化铁铝对土壤正电荷的影响

由图1中土壤的pH-Cl⁻吸附曲线可见,DCB处理后,土壤Cl⁻吸附量(即正电荷量)明显减少,且以低pH值时为甚。例如在pH4.0时,1~5号样的Cl⁻吸附量分别为1.64, 0.86, 1.00, 0.50, 0.65cmol/kg,随DCB提取的氧化铁铝含量大小递减的趋势而趋于降低。

DCB 处理脱去游离氧化铁和部分氧化铝后, Cl^- 吸附量分别减少到 0.84, 0.23, 0.33, 0.24, 0.19 cmol/kg (该数值由曲线查出并以原土为基准计算而得), 减少了 49%~73%, 且减少的量与 DCB 提取的铁铝总量呈显著正相关 ($r = 0.947^*$, $n = 5$)。可见, 在供试土壤中, DCB 提取的铁铝是土壤可变正电荷的主要载体^[1-3,9]。

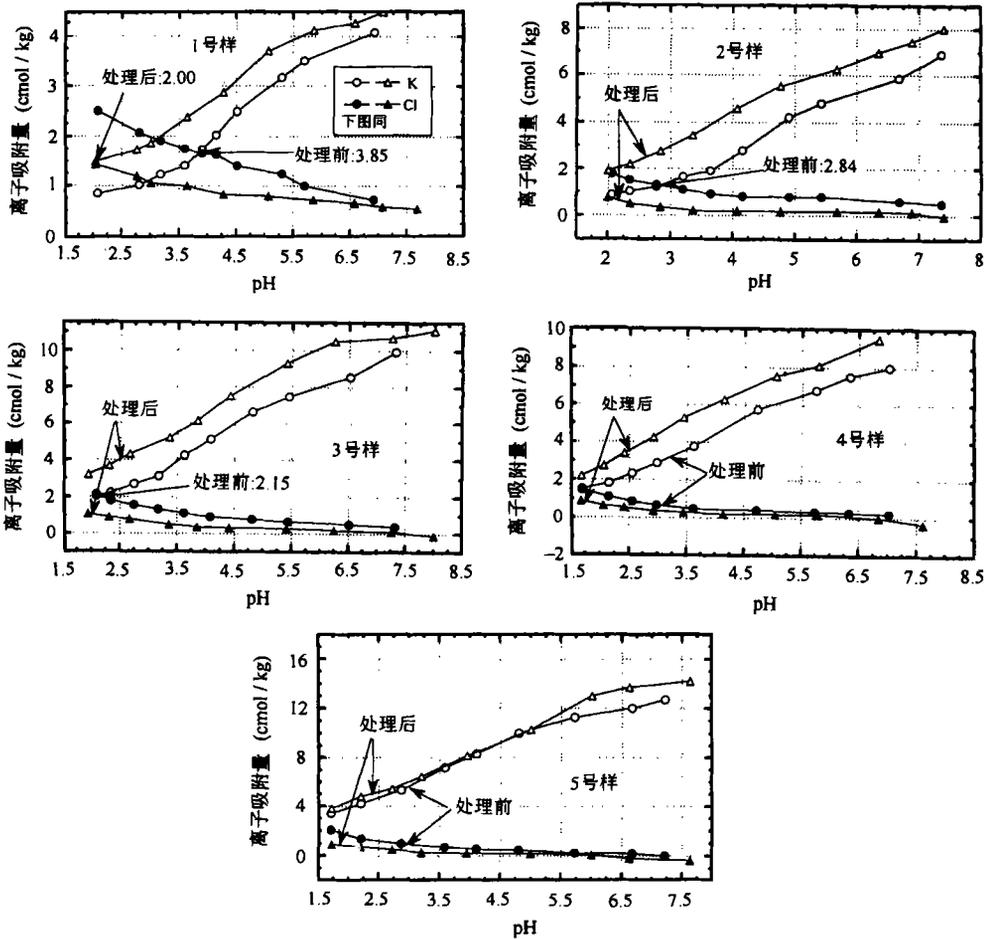


图 1 DCB 处理前后供试土壤的 pH-K⁺、pH-Cl⁻ 吸附曲线

从图 1 还可以看出, 在实验所测 pH 范围内, 原土样没有出现对 Cl^- 的负吸附, 而 DCB 处理后, 2~5 号样都在一定 pH 值出现对 Cl^- 的负吸附。可见, 氧化铁铝的去除还使 Cl^- 出现负吸附的 pH 值降低。

2.2 氧化铁铝对土壤负电荷的影响

由图 2 DCB 处理前后土壤的盐滴定-电位滴定曲线可见, 在 $\text{pH} = \text{PZC}$ 时土壤表现对 H^+ 的吸附, 即表面带永久负电荷, H^+ 吸附量可大致代表土壤的永久负电荷量 (δ_p)^[5,7,8]; 同时还可看到, DCB 处理后, δ_p 明显增加, 增加的量从 1~5 号样呈递增趋势。土壤永久负电荷的增加, 一方面是因为游离氧化铁和部分氧化铝的去除, 使原来被它们堵塞的永久负电荷点位被释放^[1,2,4]; 另一方面, 由于在 DCB 处理后土壤 PZC 值有不同程度的降低, 即在滴

定曲线上对应于 δp 的 pH 点降低, 体系中 H^+ 的浓度增加, 这也使 δp 趋于增大^[7]。1 和 2 号样永久电荷矿物较少, 且非晶形氧化铁铝的含量较低, δp 的增量较小, 即被掩蔽的永久负电荷点位较少; 3~5 号样含永久电荷矿物较多, 且非晶形氧化铁铝的含量较高, δp 的增量较大, 即被堵塞的永久负电荷点位较多; 与 3 号样比较, 4 号样的永久电荷矿物虽比前者多, 但非晶形氧化铁铝的含量比前者低 33%, 其 δp 增值也较低。可见, DCB 提取的铁铝对土壤永久负电荷点位的影响主要是其非晶形氧化铁铝的作用^[2], 其量的大小还与土壤永久电荷矿物的多少有关, 这虽与很多学者的研究结果一致, 但有的研究者把 DCB 溶液处理后土壤负电荷的变化仅仅归结为氧化铁的作用^[1~3]。从本研究供试土壤的非晶形氧化铁和非晶形氧化铝含量的相对大小来看, 后者的作用也不容忽视, 有时甚至比前者的作用还大。

在 DCB 处理前后土壤的 pH-K⁺ 吸附曲线上(图 1), 可以看到相同的趋势, 即在去除

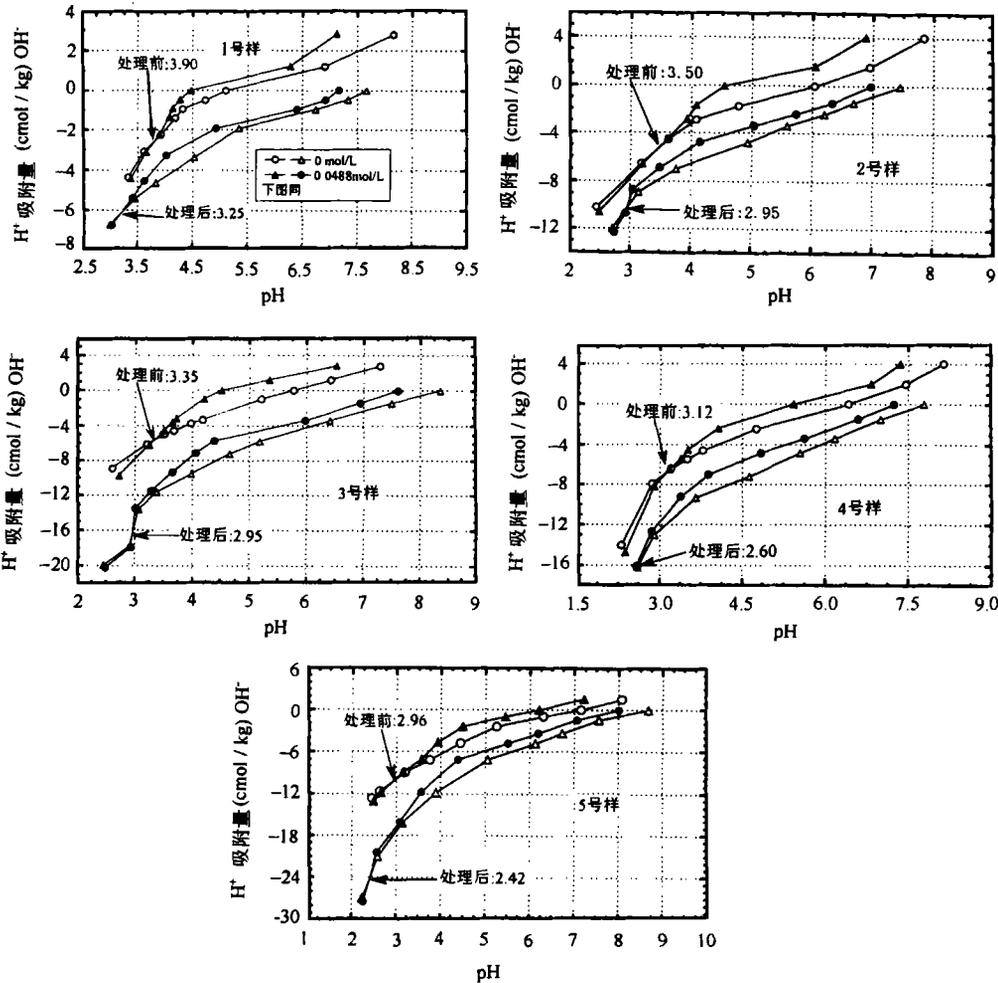


图2 DCB处理前后供试土壤的盐滴定-电位滴定曲线

游离氧化铁和部分氧化铝后, 土壤对 K^+ 的吸附量增加, 亦即负电荷量增加。在低 pH 值时, 增加的量以 1 号样较少, 2~4 号样较多, 此变化特点与图 2 δp 的变化特点基本一致; 在

高 pH 值时, 1~4 号土壤对 K^+ 吸附量的增量比在低 pH 值时的要少, 主要是因为在高 pH 值时土壤中的氧化铁铝可提供的可变负电荷比在低 pH 值时的多, 其差值可粗略地认为是氧化铁铝去除后引起的土壤可变负电荷的减少量; 以 2:1 型永久电荷矿物占绝对优势 (85%, 表 2) 的 5 号黄棕壤, 其 K^+ 吸附量在 DCB 处理前后变化较小。

综上所述, DCB 溶液脱去土壤游离氧化铁和部分氧化铝后, 永久负电荷量增加, 增量的大小与土壤非晶形氧化铁铝的含量及土壤永久电荷矿物的多少有关; 可变负电荷减少; 以 2:1 型永久电荷矿物占绝对优势的黄棕壤, 其 K^+ 吸附量指示的永久负电荷量在 DCB 处理前后变化较小。由此看来, 影响土壤负电荷 (包括永久负电荷和可变负电荷) 的因素远比正电荷的复杂^[1], 有待进一步研究。

2.3 氧化铁、铝对土壤 PZC 及 PZNC 的影响

由图 2 可见, 供试 5 个土样经 DCB 处理后, PZC 值明显降低。DCB 处理前土壤的 PZC 为 2.96~3.90, 其大小的变化趋势与 DCB 提取的铁铝含量大小变化趋势基本一致, ($r = 0.870, n = 5$); 处理后 PZC 为 2.42~3.25, 下降 0.40~0.65 个 pH 单位。可见 DCB 提取的氧化铁铝的含量是影响土壤 PZC 大小的重要因素。游离氧化铁 (铝) 是土壤中具有高 PZC 的氧化物型表面, 它可使土壤的电荷零点趋于上升。

PZNC 是土壤表面吸附阴离子和阳离子相等时体系的 pH 值, 它主要取决于土壤表面正负电荷量的相对大小^[9,10]。由图 1 可以看到, 由于 DCB 处理后, 土壤表面负电荷有一定程度的增加, 正电荷在低 pH 值范围明显减少, 因此 PZNC 的变化更加明显。赤红壤的 PZNC 为 3.85, 处理后降低为 2.00, 下降 1.85 个 pH 单位; 两个红壤的 PZNC 分别为 2.84 和 2.15, 处理后 PZNC 消失; 黄棕壤不存在 PZNC。可见, 土壤 PZNC 的大小受游离氧化铁 (铝) 含量的影响可以比 PZC 还要大。

参 考 文 献

1. 邵宗臣. 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, 1990, 27(2): 159~164
2. Shao Z C, Wang W J. Relationship between iron oxides and surface charge characteristics in soils. *Pedosphere*, 1991, 1(1): 29~39
3. 陈铭, 刘更另, 孙富臣. 有机质和游离铁对湘南红壤表面电荷性质的影响. 热带亚热带土壤科学, 1997, 6(1): 20~25
4. Davidtz J C, Sumner M E. Blocked charges on clay minerals in sub-tropical soils. *J. of Soil Sci.*, 1965, 16(2): 270~274
5. Sakurai K, Ohdate Y, Kyuma K. Comparison of salt titration and potentiometric titration methods for the determination of zero point of charge (ZPC). *Soil Sci. Plant Nutr.* 1988, 34(2): 171~182
6. 于天仁, 季国亮, 丁昌璞等著. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996. 1~65
7. 刘冬碧, 贺纪正, 刘凡, 李学垣. 中南地区几种土壤的表面电荷特性 I. 几种测定电荷零点的方法的比较. 迈向二十一世纪的土壤与植物营养科学. 北京: 中国农业出版社, 1997. 97~101
8. 刘冬碧, 贺纪正, 刘凡, 李学垣. 中南地区几种土壤的表面电荷特性 II. 几种测定永久负电荷量的方法的比较. 热带亚热带土壤科学, 1997, 6(4): 260~264
9. 刘冬碧, 贺纪正, 刘凡, 李学垣. 中南地区几种土壤的表面电荷特性 III. 土壤的电荷量、电荷零点 (PZC) 和净电荷零点 (PZNC). 土壤学报, 1999, 36(3): 361~368
10. Uehara G, Gillman G P. *The Mineralogy, Chemistry and Physics of Tropical Soils with Variable Charge Clays*. Westview Press, Inc. Boulder. 1981. 31~66, 137~148