

# 氧化铁对红壤电荷性质的影响

赵安珍 张效年

(中国科学院南京土壤研究所)

## 摘 要

作者研究了6种土壤去除游离氧化铁前后在不同pH时正电荷、负电荷和净电荷以及净电荷零点(ZPNC)的变化。结果表明,6种红壤都带有相当量的正电荷。土壤经去铁处理后,正电荷大量减少或消失;5种红壤在高pH时出现对 $\text{Cl}^-$ 的负吸附;5种红壤的负电荷在实验pH范围内(3—7.5)较原土明显增加。去铁处理使净电荷零点(ZPNC)明显降低。

采自昆明由玄武岩发育的铁质红壤与上述不同,去铁后负电荷稍有减少,净负电荷变化很小,对 $\text{Cl}^-$ 未出现负吸附。

红壤含有大量铁、铝氧化物,这些氧化物的表面都是可变电荷表面,因此,红壤属可变电荷土壤<sup>[1~3]</sup>。有人假设了氧化铁掩蔽粘土表面的几种方式,从理论上阐述了氧化铁对土壤表面正、负电荷的影响与pH的关系<sup>[4]</sup>。有人研究了氧化铁对土壤电荷的影响,发现土壤去除游离氧化铁后使正电荷减少而负电荷增加<sup>[5~9]</sup>。高岭土包铁后正电荷增加而负电荷减少<sup>[6]</sup>。

可变电荷土壤的类型很多,其氧化物的成分和粘土矿物组成也各不相同,不同土壤中的氧化铁对土壤电荷的影响应该有所不同。但比较不同土壤中的氧化铁对土壤电荷的影响的研究结果不多。本工作就是为此目的而进行的。

## 一、材料与方法

### (一)供试土样

6种供试土样采于云贵地区,其基本性质列于表1。

表1 供试土壤的种类及其化学性质

土 壤	地 点	母 质	游离 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (g/kg)	pH (水)	主 要 粘 土 矿 物
赤 红 壤	西双版纳	千 枚 岩	72.9	4.5	高岭石、水云母
赤 红 壤	西双版纳	第四纪红色粘土	67.2	4.35	高岭石
红色石灰土	陆 良	石 灰 岩	71.4	7.44	高岭石、蛭石
黄 壤	贵 阳	第四纪红色粘土	95.8	4.78	高岭石、水云母、蛭石
铁质红壤	昆 明	石 灰 岩	154.4	4.82	高岭石、蛭石
铁质红壤	昆 明	玄 武 岩	212.0	5.7	高岭石、三水铝石、氧化铁矿物

土样过20目筛后取一部分用连二亚硫酸钠—柠檬酸钠—碳酸氢钠法去铁。将土壤样品及去铁土壤电析成氢、铝质土,在温度低于60℃条件下烘干,然后磨细过60目筛。

## (二)方法

根据Schofield的方法原理<sup>[1]</sup>用一系列不同pH的0.01摩/升KCl溶液与电析土壤以5:1比例平衡3次,第3次离心后,倾出清液,测其pH及 $K^+$ 、 $Cl^-$ 离子量。离心管称重后用0.5摩/升 $NH_4NO_3$ 取代5次,再测取代液中 $K^+$ 、 $Cl^-$ 离子量,分别计算出负电荷和正电荷数量。净电荷是正、负电荷的代数和,对pH作图,净电荷为零时的pH即为净电荷零点(ZPNC)。

## 二、结果与讨论

### (一)氧化铁对红壤正电荷的影响

红壤的化学特点之一是含有大量的氧化铁。一般认为土壤中的游离氧化铁是土壤产生正电荷的主要物质。从6种红壤去铁前后正电荷随pH的变化(图1—3)中可看出,各土壤具有的正电荷数量有所不同。

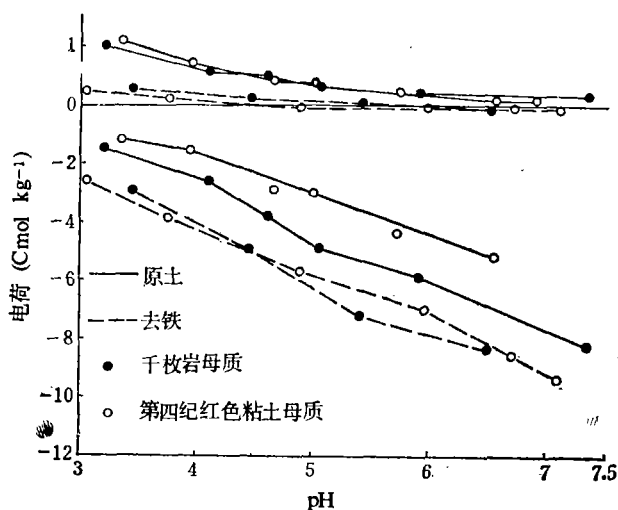


图1 两种赤红壤去铁前后电荷的变化

西双版纳的两种赤红壤(图1)的正电荷较少,昆明的两种铁质红壤(图3)的正电荷较多,贵阳的黄壤和昆明的红色石灰土(图2)的正电荷在上述两者之间。

尽管各土壤的正电荷数量不等,但土壤除去游离氧化铁后,土壤的正电荷几乎完全消失,只是在强酸性条件下尚有少量存在。从图1—3和表1还可看出,不同土壤去铁后正电荷的减少量大体与土壤含铁量成正相关。除玄武岩发育的铁质红壤外,其它5种土壤在高pH时对 $Cl^-$ 都出现负吸附。

这是由于土壤在较高pH时带负电荷

为主,其对 $Cl^-$ 离子的斥力大于正电荷对其的吸力所致。对 $Cl^-$ 离子出现负吸附时的pH值与土壤中的粘土矿物组成有关。虽然土壤带有的正电荷量大体与游离 $Fe_2O_3$ 含量成正相关,但不同土壤中每克 $Fe_2O_3$ 对土壤正电荷的贡献仍有所不同,特别在pH低时差别更大(图4)。从图4看出,在pH4时对含铁量较少的赤红壤(千枚岩母质)每克 $Fe_2O_3$ 贡献的正电荷最少,只有55微摩。随pH的升高贡献的正电荷量变化较小,在pH5—7之间保持在38微摩左右。对含铁量中等的贵阳黄壤(第四纪红色粘土母质)在pH6以下时,每克 $Fe_2O_3$ 对土壤正电荷的贡献最大,同时受pH的影响也最大。pH4时每克 $Fe_2O_3$ 的正电荷在160微摩以上, pH7时减少到20微摩。昆明的铁质红壤(玄武岩母质)虽然 $Fe_2O_3$ 含量最高,但每克 $Fe_2O_3$ 对正电荷的贡献并不是最大,且受pH的影响也较黄壤为小。不同红壤中的氧化铁对土壤正电荷的贡献的这种差别与氧化铁存在的形态有密切关系。

### (二)氧化铁对红壤负电荷的影响

从6种土壤去铁前后负电荷随pH变化(图1—3的下部)中可以看出,有5种红壤去铁处理后负电荷较原土增加,但其量随pH的变化因土而异。西双版纳的两种赤红壤(图1)的

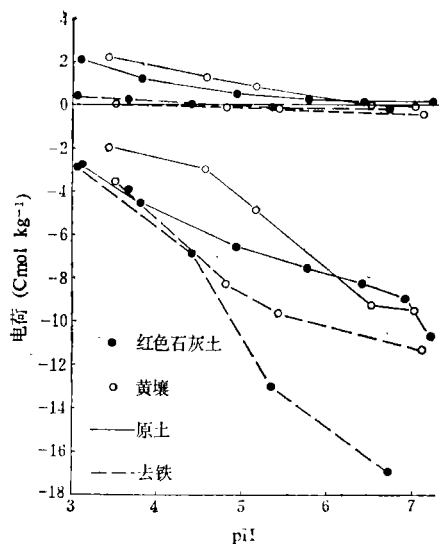


图2 红色石灰土和黄壤去铁前后电荷的变化

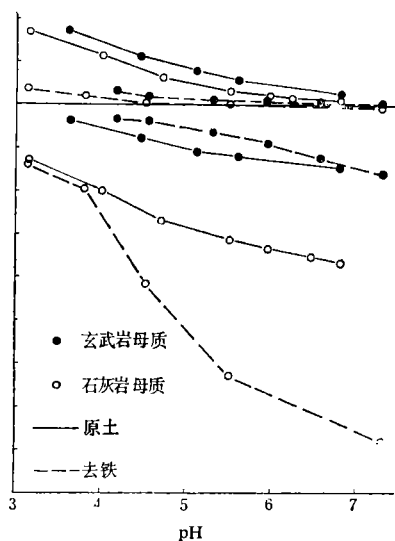


图3 两种铁质红壤去铁前后电荷的变化

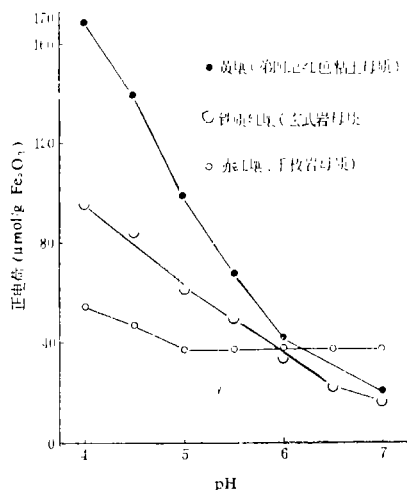


图4 红壤中氧化铁对正电荷的贡献

负电荷增加量约 2—3 厘摩/公斤, pH 对它的影响很小。陆良的红色石灰土(图 2)在  $\text{pH} < 4$  时,负电荷增加量很小,而  $\text{pH} > 4$  以后,负电荷的增加量随 pH 的升高而增长较快,到  $\text{pH} > 7$  时增加约 9 厘摩/公斤。贵阳的黄壤(图 2)负电荷增加量在  $\text{pH} < 3.5$  时很小,不足 2 厘摩/公斤,  $\text{pH} > 4$  后几乎不受 pH 的影响。昆明的两种铁质红壤(图 3)中,由石灰岩发育的红壤去铁后负电荷增加,其增加量随 pH 的变化情况与上述(石灰岩发育的)红色石灰土(图 2)很相似。而另一由玄武岩发育的铁质红壤则与上述 5 种土壤都不同。这一土壤去铁后它的负电荷比原土者明显减少。如果以 Davidtz, J. G. 等人<sup>[4]</sup>(1965)设想的粘土平面与氧化铁相互作用的

几种模型来解释上述的土壤脱铁后负电荷有增有减的现象,似乎可以设想前 5 种红壤中的氧化铁的等电点较高,同时掩蔽的负电荷也较多,所以去铁后负电荷增加;而玄武岩发育的铁质红壤虽然含铁量很高,但对土壤的负电荷的掩蔽不严重,且氧化铁的等电点较低,因而去铁后负电荷减少。

### (三)氧化铁对红壤净电荷及其 ZPNC 的影响

土壤净电荷的符号和数量取决于正、负电荷的代数。当土壤带有净正电荷时,则它随 pH 的降低而增加,但若带净负电荷时,则它随 pH 的升高而增加,净电荷为零时的 pH 称为土壤的净电荷零点(ZPNC)。6 种红壤的净电荷数量与 pH 的关系,从图 5—7 中可以看出,去

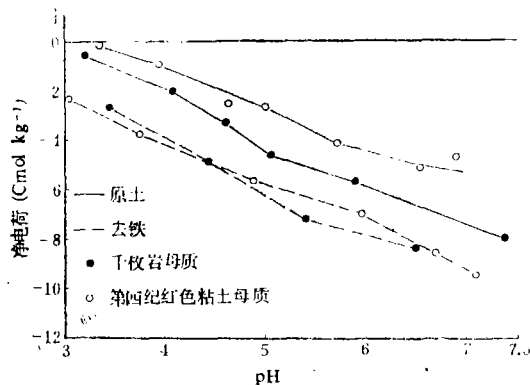


图5 两种赤红壤去铁前后净电荷的变化

铁处理使土壤中净正电荷减少, 净负电荷增加。

西双版纳的两种赤红壤(图5)和陆良的红色石灰土(图6) 去铁前在所测pH范围内几乎均未出现净正电荷, 去铁后净负电荷明显增加。石灰岩发育的铁质红壤(图7)和贵阳的黄壤(图6)去铁前在 $\text{pH} < 3.5$ 时带净正电荷,  $\text{pH} > 3.5$ 时带净负电荷; 去铁后净正电荷消失, 成为皆带净负电荷。玄武岩发育的铁质红壤(图7)去铁前在 $\text{pH} < 4.8$ 时带净正电荷, 去铁后在 $\text{pH} < 4.2$ 时仍存在少量净正电荷,  $\text{pH}$ 升到5以上后, 去铁和不去铁的土

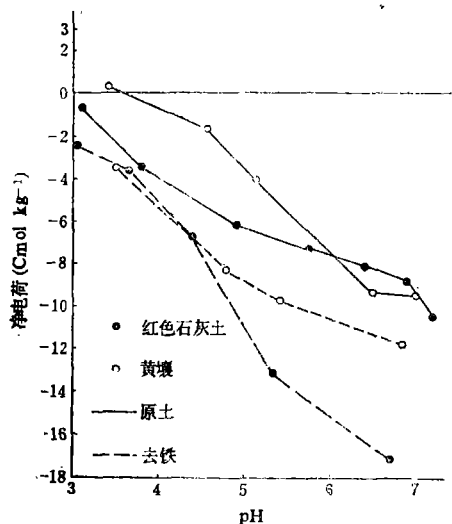


图6 红色石灰土和黄壤去铁前后净电荷的变化

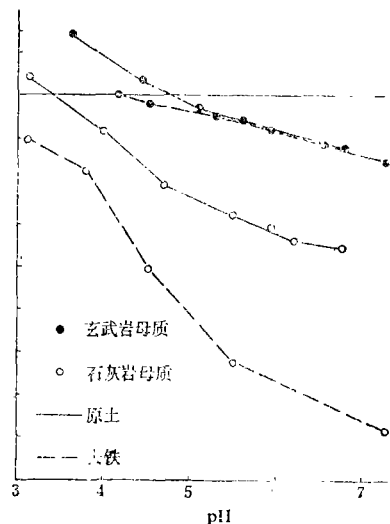


图7 两种铁质红壤去铁前后净电荷的变化

壤净负电荷相差很小。从图5—7可看出, 千枚岩发育的赤红壤与石灰岩发育的红色石灰土的ZPNC都在 $\text{pH} 3$ 以下, 去铁后更低。第四纪红色粘土发育的赤红壤的ZPNC为3.2, 贵阳

表2 土壤去除游离氧化铁后电荷的增减量 (厘摩/公斤)

pH	赤红壤 (千枚岩母质)		赤红壤 (第四纪红色粘土母质)		红色石灰土 (石灰岩母质)		黄壤 (第四纪红色粘土母质)		铁质红壤 (石灰岩母质)		铁质红壤 (玄武岩母质)	
	A		A		A		A		A		A	
	B		B		B		B		B		B	
4	1.97	0.4	3.22	0.65	1.43	0.86	4.22	1.65	4.17	2.01	1.59	2.05
5	1.97	0.26	3.22	0.4	4.0	0.43	4.98	0.95	6.02	0.95	0.19	1.3
6	1.82	0.26	2.89	0.2	7.78	0.33	3.35	0.40	6.95	0.45	0.19	0.7
7	1.82	0.27	2.82	0.2	9.42	0.26	2.59	0.20	6.95	0.30	0.19	0.35

注: ① 土壤去除游离氧化铁后电荷的增减量用作图法求得。

② 表中A为净负电荷增加量; B为正电荷减少量。

的黄壤和石灰岩发育的铁质红壤皆为3.5,去铁后都降至3以下。玄武岩发育的铁质红壤的ZPNC最高,为4.8,去铁后降为4.2。可见氧化铁能使土壤的ZPNC升高。

测定的6种红壤去铁以后的净负电荷增加量及正电荷减少量列于表2。从表2可看出,除玄武岩发育的铁质红壤外,其它5种土壤去铁后净负电荷的增加量大大超过了正电荷的减少量,这似乎意味着这些土壤中的游离氧化铁对铝硅酸盐粘土矿物的负电荷有较大的掩蔽作用。

本研究结果表明,氧化铁是红壤正电荷的主要贡献者,在大多数土壤中它不同程度地掩盖了土壤表面的负电荷点。但在个别土壤中土壤去铁后出现正电荷的减少量大于净负电荷增加量的与众不同的现象,对这种土壤的异常现象还有待于进一步的研究。

## 参 考 文 献

- [1] 张效年、赵安珍,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。土壤学报,第25卷2期,164—174页,1988。
- [2] Tessens, E. and Shamshuddin, J., *Pedologic*, 32: 85-106, 1982.
- [3] Van Raij, B. and Peech, M., *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36: 587-593, 1972.
- [4] Davidtz, J. C. and Sumner, M. E., *J. Soil Sci.*, 16: 270-274, 1965.
- [5] 张效年、蒋能慧,土壤电化学性质的研究Ⅱ,红壤胶体的电荷特征。土壤学报,第12卷2期,120—131页,1964。
- [6] 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,第27卷2期,159—165页,1990。
- [7] Fey, M. V. and LeRoux, J., *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 40: 359-364, 1976.
- [8] Herrera, R., Garcia Miragaya, J. and Magorga, O., *Agrochimica*, 24: 403-409, 1980.
- [9] Sumner, M. E., *Clay Min. Bull.*, 5: 218-226, 1963.