

红壤的氧化硅吸附和溶解特性 以及与表面性质的关系*

何 群 邵宗臣 王维君

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

研究表明,红壤的氧化硅反应指数(ISR)主要受无定形铝和游离氧化铁两个变量所影响,而且前者的作用大于后者。ISR 值与电荷零点(ZPC)、可滴定酸和碱以及粘粒含量均有显著的相关性,能综合地反映以水合氧化物表面为主的红壤表面特性。氧化硅饱和指数(ISS)与红壤的风化程度和粘土矿物组成有密切联系,可大致反映相同母质红壤的风化程度。

热带和亚热带地区红壤形成的主要过程是脱硅富铁铝化过程,而另一方面也存在着对硅酸的吸附作用⁽¹⁾。也就是说,红壤中硅氧烷表面,随着风化过程的继续会释放氧化硅到土壤溶液中,而红壤中铁铝氧化物表面对土壤溶液中可溶性氧化硅有较强的亲和力,能吸附溶液中的氧化硅。因此研究土壤中这两种表面对氧化硅的吸附或溶解特性,对了解红壤的发生特征和表面特性有其重要意义。

本文以氧化硅反应性指数(The index of silica reactivity; ISR)⁽²⁾和氧化硅饱和指数(The index of silica saturation; ISS)⁽³⁾为指标,揭示红壤的氧化硅吸附和溶解特性及其与表面性质之间的关系。

一、样本和试验方法

(一)供试样本 分别为采自广东、福建、江西等地区玄武岩、花岗岩、凝灰岩等 6 种母质发育的砖红壤、赤红壤、红壤和黄壤共 14 个土壤的底土,并以云南腾冲火山灰土,人工合成的针铁矿、天然的三水铝石和高岭石做为对照。样本的基本特性列于表 1。

(二)试验方法 pH、有机质、粘粒含量均用常规法测定⁽⁴⁾。有效阳离子交换量(ECEC)从交换性酸和交换性盐基总量之和求得。交换性酸用 1mol/L KCl 提取,NaOH 滴定。盐基总量用 0.5mol/L 醋酸提取。可滴定酸从水解性酸与交换性酸之差求得。水解性酸用 1mol/L CH₃COONa(pH8.20)提取,NaOH 滴定。可滴定碱用 1mol/L NaF, pH7.00 提取,电荷零点(ZPC)用电位滴定法测定^(5,6)。游离氧化铁、铝用连二亚硫酸钠—柠檬酸钠—重碳酸钠法(DCB 法)提取。无定形氧化铁、铝用草酸铵缓冲液提取。提取液中的铁和铝用铁试剂和溴化十六烷基三甲基铵比色测定^(7,8)。测定 SiO₂ 吸附的方法是:称 0.50g 土样,加含 100mg/L 标准可溶性 SiO₂ 的 0.05mol/L NaCl 溶液 25ml,平衡 7 天,每天用 0.1mol/L NaOH 调节悬液的 pH

* 本文是国家自然科学基金资助项目的一部份。

至 9.20,7 天后离心,分离。用硅钼兰比色法测定上清液 SiO₂ 量,溶液中减少的 SiO₂ 量即为土壤新吸附的 SiO₂ 量。

提取可溶性 SiO₂ 的方法是:称 5.00g 土样,加 25ml 0.05mol/L NaCl 溶液,放置 3 天,其间,每天振荡 2 次,每次 5 分钟。3 天后离心,用硅钼兰法测定上清液中的 SiO₂ 的含量。

二、结果和讨论

(一)红壤的氧化硅吸附特性

吸附试验结果(表 2)表明,在 4 个参照样本中,以富含非晶形铝硅酸盐的火山灰土吸附量最高,天然的三水铝石(含一定量氧化铁)和合成针铁矿次之,高岭土最低。这说明在所研究的土壤吸附剂中水合的铁铝氧化物表面对可溶性氧化硅具有强的亲合力,吸附量最大。红壤对可溶性氧化硅吸附量,主要取决于铁铝氧化的组成和含量。表 3 表明,其吸附量分别与无定形氧化铝(Al₀)、氧化铁(Fe₀)和游离氧化铁(Fe_d)含量呈显著正相关,也与其粘粒含量显著正相关。红壤对氧化硅的吸附是其水合铁铝氧化物型表面的一个特性,与其它表面性质如 ZPC、可滴定酸和可滴定碱度密切相关,均呈显著正相关趋势。

另外,红壤因母质不同对氧化硅的吸附量相差甚大,这主要是由其矿物(尤其是铁铝氧化物)的组成和含量所决定的。玄武岩发育的红壤(69.10±0.85μmol/g)>凝灰岩红壤(65.0±0.00μmol/g)>花岗岩红壤(44.09±9.43μmol/g)。

(二)红壤的氧化硅反应性指数(ISR)

氧化硅反应性指数(ISR)是指在 pH9.20 时与土壤平衡后,最初加入溶液中的可溶性氧化硅被减少的百分数,可用下式^[2]计算:

$$ISR(\%) = \frac{Q \times W}{C_0 \times V} \times 100 \quad (1)$$

式中,Q 为被吸附的氧化硅量(μmol/g);W 为土壤样本的重量(g);C₀ 为在支持电解质 0.05mol/L NaCl 溶液中氧化硅的最初浓度(μmol/ml);V 为溶液体积(ml)。

供试红壤样本的 ISR 在 18—39 之间(表 2),因母质类型而异,玄武岩发育的红壤>凝灰岩红壤>花岗岩红壤。(1)式表明,氧化硅反应性指数(ISR)来源于土壤的氧化硅吸附量,反映了土壤对可溶性氧化硅的亲合力的大小和吸附特性,ISR 与氧化硅吸附量呈极显著正相关(r=1.000***,n=14)。研究结果表明(表 3),氧化硅反应性指数(ISR)主要与红壤中无定形氧

表 2 红壤对氧化硅的吸附和氧化硅反应性指数(ISR)

土 样 号	吸 附 量 SiO ₂ μmol/g	ISR		ΔISR
		原土	DCB 法处理后	
1	53.4	30.0	16.8	13.2
2	50.9	28.5	15.5	13.0
3	32.3	19.0	14.4	4.6
4	32.3	18.3	12.2	6.1
5	41.3	23.3	14.4	8.9
6	43.6	24.5	15.5	9.0
7	54.8	30.8	17.5	13.3
8	69.7	39.1	21.4	17.7
9	68.5	38.5	21.0	17.5
10	65.0	36.5	25.0	11.5
11	65.0	36.5	23.3	13.2
12	56.0	31.5	21.0	10.5
13	39.6	22.2	16.0	6.2
14	39.6	22.2	15.2	7.0
火山灰土	80.0	44.9	27.7	17.2
三水铝矿	68.5	38.4	19.2	19.3
高岭土	49.2	27.6	20.3	7.3
合成针铁矿	68.4	38.5		

表 3 红壤的氧化硅吸附量和氧化硅反应性指数与土壤性质之间的相关系数(n=14)

	氧化硅吸附量	氧化硅反应性指数(ISR)
Al ₀	0.921***	0.926***
Fe ₀	0.830***	0.842***
Fe _d	0.705**	0.708**
粘粒	0.680**	0.680**
ZPC	0.832***	0.834***
可滴定酸度	0.864***	0.869***
可滴定碱度	0.811***	0.817***

化铝(Al_0)、氧化铁(Fe_0)和游离氧化铁(Fe_d)含量呈显著正相关,也与粘粒含量呈显著正相关。用 DCB 法去除游离氧化铁后,ISR 值明显下降(表 2)。其降低值 Δ ISR 与样本的游离氧化铁(Fe_d)含量呈显著正相关($r=0.725, n=14$)。但 Al_0 与 ISR 的相关性明显好于 Fe_d 。

根据所得资料,对 ISR 与样本的铁铝氧化物组成和含量进行多元逐步回归分析,得到

$$ISR = 10.98 + 0.056Fe_d + 3.68Al_0$$

(2)

($r=0.955^{***}, n=14$)。并绘出 ISR 与 Al_0 和 Fe_d 的关系图(图 1)。说明 ISR 值主要受 Al_0 和 Fe_d 两个变量所制约,其中 Fe_d 中包括了 Fe_0 的影响,并且 Al_0 的作用要大于 Fe_d 。从 4 个参照样本的 ISR 值来看,火山灰土 > 三水铝石、针铁矿 > 高岭土,也反映铁铝氧化物表面对可溶性氧化硅有较强的亲合力。并且,ISR 同氧化硅吸附量一样,与土壤的表面有关,火山灰土比表面明显大于高岭土^[9]。

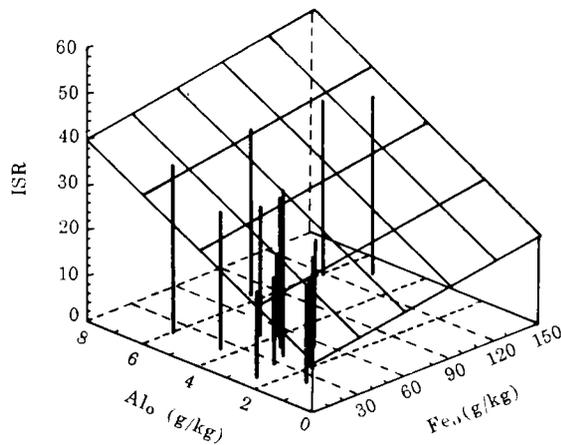
ISR 是一个与铁铝氧化物型表面的本性和数量有关的参数,是评价以水合氧化物型表面为主的红壤表面特性的一个良好指标。ISR 值除与比表面相关外,还与红壤的一些表面性质密切相关。从表 3 看出,ISR 值分别与红壤的 ZPC、可滴定酸度和可滴定碱度呈极显著正相关。ISR 值从氧化硅吸附角度反映了红壤的表面性质和电荷特征。

(三)红壤的可溶性氧化硅

红壤样本的可溶性氧化硅,以 $pSi(OH)_4$ 表示(表 4)。不同母质和同一母质不同类型红壤的可溶性氧化硅的浓度相差甚大。本研究土样均为底土,受有机质的分解作用和栽培措施等的干扰不大,可以认为,底土的可溶性氧化硅浓度主要与粘土矿物组成有关。14 个红壤样本的粘土矿物组成均以高岭石为主。参照 Marion 等^[10]的铝和硅矿物稳定图,测得的可溶性氧化硅浓度 $pSi(OH)_4$ 为 4.00—4.69,都落在高岭石的稳定场内,但随土壤风化程度强弱不同其所处位置稍有前后之别。例如,3 个由花岗岩发育的红壤,从粘土矿物组成看,以 1 号样本风化程度较弱,2 号和 3 号样本较强,因此 1 号土样的 $pSi(OH)_4$ 为 4.00,而 2、3 号样本分别为 4.55 和 4.28。

(四)红壤的氧化硅饱和指数 (ISS)

氧化硅饱和指数 (ISS)^[3]是指用 0.05mol/L NaCl 溶液所提取的可溶性氧化硅 L(μ mol/g)



$$ISR = 10.98 + 0.056Fe_d + 3.68Al_0$$

图 1 ISR 与 Al_0 和 Fe_d 的关系图

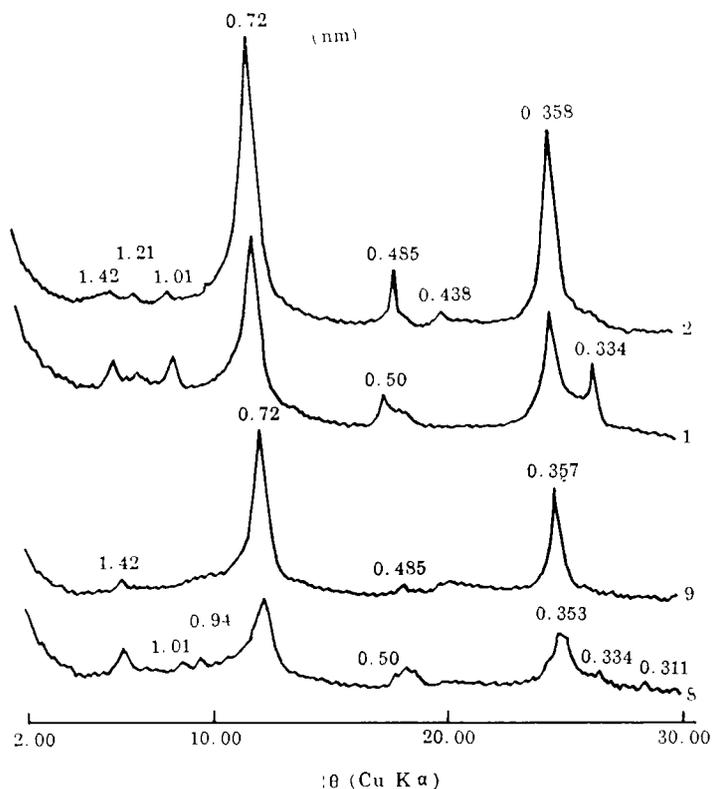
表 4 氧化硅的饱和指数 (ISS)

土样号	可溶性氧化硅 $pSi(OH)_4$	ISS $\times 10^4$
1	4.00	316
2	4.54	99
3	4.28	278
4	4.40	206
5	4.38	174
6	4.42	152
7	4.31	151
8	4.29	127
9	4.52	76
10	4.11	206
11	4.69	52
12	4.32	146
13	4.36	190
14	4.32	200

除以在 pH9.20 时所吸附的氧化硅量 $Q(\mu\text{mol/g})$, 即:

$$\text{ISS} = L/Q \quad (3)$$

ISS 反映了土壤中氧化硅的溶解特性。供试的 14 个红壤样本的 ISS 在 $52-316 \times 10^{-4}$ 之间(表 4)。ISS 主要与红壤的粘土矿物组成密切相关,较好地反映了红壤的风化程度和成土过程,尤其是硅化和脱硅作用的强弱。从 X 射线衍射图谱(图 2)看,1 号土样(江西南昌)和 2 号土样(广东始兴)均以高岭石为主,但前者伴有一定量水云母、铅蛭石和少量蛭石-水云母混层矿物,而后者则有较多的三水铝石。说明 2 号土样的风化程度明显大于 1 号土样,它们的 ISS 分别为 99×10^{-4} 和 316×10^{-4} 。又如,8 号土样(福建明溪玄武岩红壤)和 9 号土样(广东徐闻玄武岩砖红壤)的粘土矿物均以高岭石为主。只是前者的高岭石结晶较差(含一定量铅蛭石和少量水云母),而后者结晶较好,并有三水铝石。说明 9 号土样的风化程度强于 8 号土样,它们的 ISS 分别为 76×10^{-4} 和 127×10^{-4} 。



1. 江西南昌花岗岩发育的红壤; 2. 广东始兴花岗岩发育的红壤;
8. 福建明溪玄武岩发育的红壤; 9. 广东徐闻玄武岩发育的砖红壤。

图 2 X 射线衍射图谱

氧化硅饱和指数(ISS)是一个与硅氧烷型表面有关的参数。Herbillon 等(1977)发现^[3],土壤的 ISS 值与粘粒的 ECEC 高度相关($r=0.84^{**}, n=40$)。图 3 表明,供试土样的 ISS 与 ECEC 间虽没有显著相关点,但从样点的分布来看,似乎可划分为两组:一组包括玄武岩、第三纪红砂岩和石灰岩发育的红壤,以及花岗岩发育的赤红壤和风化较弱的花岗岩红壤(1 号和 3 号样),它们的 ISS 值在 $76-316 \times 10^{-4}$ 之间, ECEC 为 $1.38-4.50 \text{cmol/kg}$ 。相对而言,它们属于 ISS 较高而 ECEC 较低的样本,两者相关系数 r 为 $0.756^{*} (n=8)$; 另一组包括凝灰岩和第

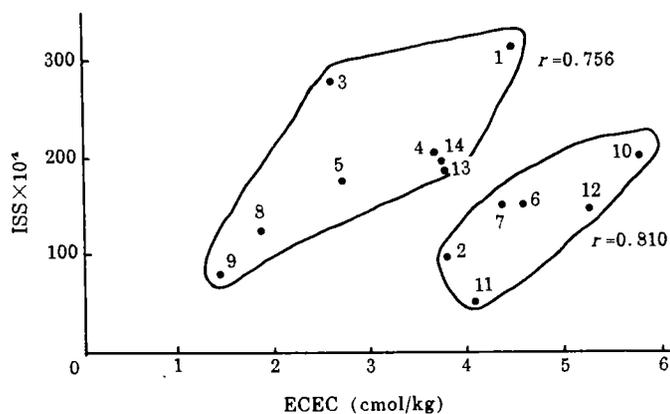


图3 ISS与ECEC的关系

四纪红色粘土发育的红壤和黄壤,花岗岩发育的砖红壤和黄壤,以及风化较强的花岗岩红壤(2号样),它们的ISS值在 $52-200 \times 10^{-4}$ 之间,ECEC $>4.0 \text{ cmol/kg}$,系属于ISS较低而ECEC较高样本,两者相关系数 r 为 $0.810 (P < 0.1, n = 6)$ 。可见,土壤的ISS值与其永久负电荷量有一定关系。

三、结 语

综上所述,红壤的氧化硅反应性指数(ISR),因成土母质而异。供试红壤的ISR为 $18-39$,它的高低主要受无定形铝(Al_0)和游离氧化铁(Fe_a)两个变量所影响,而且 Al_0 的作用大于 Fe_a 。ISR与电荷零点(ZPC)、可滴定酸、可滴定碱以及粘粒含量均有显著的相关性。因此,ISR值是一个与水合氧化物型表面的本性和数量有关的参数,能够综合地反映出以水合氧化物型表面为主的红壤表面特征。

红壤的氧化硅饱和度(ISS)为 $52-316 \times 10^{-4}$,与红壤的风化程度和粘土矿物组成具有密切联系,是一个与硅氧烷表面性质有关的参数,可以大致反映热带地区相同母质红壤风化程度的强弱。

参 考 文 献

- [1] 李庆逵主编,中国红壤,科学出版社,1985。
- [2] Gallez, A., Herbillon, A. T. and Juo, A. S. R., Soil Sci. Soc. Amer. J., 41: 1146—1150, 1977.
- [3] Herbillon, A. T., Gallez, A. and Juo, A. S. R., Soil Sci. Soc. Amer. J., 41: 1151—1154, 1977.
- [4] 中国科学院南京土壤研究所,土壤理化分析。上海科学技术出版社,1976。
- [5] Shao, Z. C., He, Q. and Wang, W. J., Pedosphere, 2: 327—336, 1992.
- [6] Shao, Z. C., He, Q. and Wang, W. J., Pedosphere, 3: 107—117, 1993.
- [7] 熊毅等,土壤胶体,第二册(陈家坊等,土壤胶体中氧化物矿物的化学区分)。科学出版社,241—303页,1985。
- [8] 何群,用铁试剂和溴化十六烷基三甲基铵比色法联测土壤中铁和铝。土壤,第18卷,第5期,271—272页,1986。
- [9] 汤丽雅、陈家坊,土壤胶体中氧化物表面性质的初步研究。土壤学报,24卷,306—312页,1987。
- [10] Marion, G. M., Hendricks, G. M. Dutt, G. R. and Fuller, W. H., Soil Sci., 121: 76—85, 1976.