

30229

土壤的电化学性质 及其研究法

(修 订 本)

于 天 仁 等 编 著

科 学 出 版 社

土壤的電化學性質及其研究法

(修 訂 本)

于天仁等編著

科 学 出 版 社

1 9 7 6

内 容 简 介

本书是修订本,书中除了对1965年第一版作若干补充修改外,还对土壤电化学研究工作的进展作了简要介绍。

本书根据土壤的电荷性质,从离子活度、Donnan平衡、离子吸附和负吸附、动电性质、电导、离子扩散、酸碱平衡和氧化还原平衡等方面,论述土壤中带电质点之间特别是土壤胶粒与离子之间的相互作用及其化学表现,并讨论了某些土壤电化学现象中的能量关系。书中还介绍了土壤pH的测定、研究标本的制备和土壤电化学研究中的常用仪器。每章一般包括基本理论的论述和对研究现状的综述,并根据作者的工作经验,较详细地介绍了有关的研究方法。本书可供土壤科学技术人员和有关学科(植物生理、地质、作物栽培、胶体化学等)的科学工作者参考。

土壤的电化学性质及其研究法

(修 订 本)

于天仁等 编著

*

科学出版社 出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂 印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1965年12月 第一版 开本: 850×1168 1.32

1976年5月 第二版 印张: 20 1.2

1976年5月第二次印刷 字数: 531,000

印数: 2,251—10,630

统一书号: 13031·391

本社书号: 591·13—12

定 价: 2.50元

修 订 本 序 言

由于九年来土壤电化学的进展,使本书在修订时除了做了若干修改并将某些章节重写以外,还有必要对某些方向性的问题做一个简要介绍。

在过去,一般是把土壤表面的电荷性质和土壤酸度分别进行研究的.近年来随着对铝离子的形态的研究的深入,逐渐了解到吸附态铝的转化是酸性土壤产生可变电荷的一个重要原因(Cashen, 1966; Scheffer 和 Schachtschabell, 1973; Coutler, 1969).当然,游离氧化铁铝本身对可变正、负电荷的贡献以及这些物质对粘粒矿物的不同部位的覆蔽对于土壤电荷的影响,也是一个复杂的问题(Barber 和 Rowell, 1972; Davidtz 和 Sumner, 1965; Deshpande 等, 1964; Sumner 和 Reeve, 1966).关于这种吸附态铝的组成及其转化机制,现在还不完全清楚,曾经提出了各种图式(Barnhisel, 1969; Bhumbala 和 McLean, 1965; Cashen, 1966; Colombero 等, 1971; Coutler, 1969; Kissel 等, 1971; Reeve 和 Sumner, 1971; Sawhney 和 Fink, 1966; Sawhney 等, 1970; Schwertmann 和 Jackson, 1964).看来,它可以是自 $Al_6(OH)_{12}^{6+}$ 直至 $Al_n(OH)_{3n}$ 的多聚物,视环境条件而定.也有一些学者主要根据土壤的化学表现,利用各种方法,例如对有机碱的吸收(Swoboda 和 Kunze, 1968)、在非水溶剂中滴定(Mitra 和 Kapoor, 1969)、用盐溶液滴定(Shainberg 和 Dawson, 1967)、红外吸收光谱(Harter 和 Ahlrichs, 1967)、对 Al^{3+} 的吸着(吉田稔, 1970; 吉田稔和阳捷行, 1971) 以及对各种离子的区别吸附(永田武雄和村松记久夫, 1966; Elgawhary 和 Barber, 1971) 等,

来区分土壤中的“酸基”的强弱,甚至试图与不同 pK 值的弱酸进行比拟。Snyder 和 McLean (1969) 根据其一系列的研究结果而推想,土壤的可变电荷对金属离子为较弱的长距离键,但对氢离子为共价键,所以对氢离子偏好吸附;永久电荷所产生的是较强的、短距离的静电键,所以对金属离子偏好吸附。随着介质条件的不同,土壤的永久电荷和可变电荷的相对比例不同,所以对各种离子的相对结合强度也不同。

近年来还注意到,土壤中的所谓“可变电荷”的数量不仅受 pH 的影响,而且还受电解质的影响。蒋能慧等的未发表材料也表明,砖红壤和红壤的“等离子点”,即从中性盐溶液中吸附等当量阳离子和阴离子时的 pH ,随两种离子的种类和浓度而异。为了解释这种现象,Barber 和 Rowell(1972)以及 Reeve 和 Sumner(1971)认为低电解质浓度时各固定电荷点周围的扩散层的相互重叠可以导致正、负电荷的相互中和,Edwards 等(1965 d)认为粘粒表面的固定电荷可以与离子形成离子对,Raij 和 Peech(1972)认为含大量氧化铁铝的热带土壤的表面为恒电位表面而不是温带土壤那样的恒电荷表面,其表面电位决定于溶液中的定位离子的活度。不管这种现象的产生原因如何,在实用上有一个重要意义,即对于含大量可变电荷的热带土壤来说,通常采用的用固定 pH (如 $pH 7$)的浓电解质溶液(如 1 M 醋酸铵)测定的土壤的阳离子交换量,与田间实际情况下土壤的阳离子保持量有很大差异。

二

带电的土壤胶体与离子之间的相互作用中的核心问题是:在土壤胶体附近,离子是怎样分布的?这些离子的活动性怎样?是什么力引起了二者之间的相互作用?

为了阐明第一个问题,提出了各种模型。这些模型的出发点,大多是根据 Gouy-Stern 理论(Bolt 和 Page, 1965; Kemper 和 Quirk, 1970, 1972; Raij 和 Peech, 1972; Rhoads 和 Nash, 1967; Shain-

berg 和 Kemper, 1966 a, 1966 b; Shainberg 和 Kaiserman, 1967)。有些人认为, 在紧靠土粒表面的一层, 离子可以与土粒的固定电荷形成离子对(关于离子对的 Bjerrum 和 Fuoss 理论, 参见 Bockris 和 Reddy, 1970)。这种不带电的离子对的形成使土粒的有效电荷减少, 而且离子对形成常数的相对大小是土粒吸附离子时选择性不同的原因(Edwards 等, 1965 a, 1965 d; Heald 等, 1964; Shainberg 和 Kemper, 1967)。

尽管接近途径不同, 所提出的模型有异, 但是归纳起来, 从动态的角度看, 吸附性阳离子可以大致分为三部分。一部分不水化的阳离子直接位于土粒表面, 失掉了活动性(不参与导电); 一部分较近的阳离子的活动性也大为减低; 还有一部分阳离子位于通常意义的扩散层。由于研究条件不同等原因, 各个作者所得到的三部分的相对比例及其活动性各异(Gremers 和 Laudelout, 1966; Gast, 1966; Gast 和 East, 1964; Rhoads 和 Nash, 1967; Kemper 和 Quirk, 1972; Shainberg 和 Kemper, 1966 a; van Shaik 等, 1966; Злочевская, 1965)。将这些吸附性离子作为整体看, 一价阳离子的活动性为自由溶液中者的 10% 至 70% 不等, 二价阳离子的活动性还低得多, 而且受环境条件的影响较一价离子更为剧烈。关于胶粒与离子之间的相互作用力问题, 近年来倾向于认为主要是库仑力在起作用(Edwards 等, 1965 a, 1965 d; Gast, 1969; Rhoads 和 Nash, 1967; Shainberg 和 Kemper, 1966 a)。据此, Juo 和 Barber (1969) 根据 Eisenman 的离子吸附能的电场强度理论(参见本书第 10 章), 来解释土壤吸附阳离子时的选择性问题。因为根据 Fripiat 的估算, 粘粒表面的电场可以达到 6 伏/1 埃的数量级(Карпинский, 1969)。对我国三种土壤的研究(宣家祥等, 1965)表明, 库仑力确是土壤与钠或钾离子相互作用时的决定性因素, 而且在影响二者的结合能的因素中, 似乎局部的电荷密度较悬液的平均电荷密度具有更大的意义。

在土壤与离子之间的相互作用中有两点值得注意。一个是, 土粒之间的结合和排列状况对整个体系的电化学性质有明显影

响。例如,当粘土凝胶振动后,体系中 NaCl 的偏克分子自由能增加,植物根对 ^{22}Na 的吸收也增加(Baker 和 Low, 1970)。因此,近年来有些人对 Aylmore 和 Quirk(1960)提出的所谓“粘土聚合片”(Domain)有相当注意(Blackmore, 1968; Kemper 和 Quirk, 1972; Rhoads 和 Nash, 1967; Shainberg 和 Kemper, 1966 c),在这种“聚合片”中,晶体平行排列,各晶体的距离为 10 埃以下或可达 30 埃,视吸附性离子而异。在晶体相距 10 埃以下的“聚合片”内部,二价阳离子在高频时也是不参于导电的。

另一个现象是,吸附性铝对体系的电化学性质也有明显影响。关于这种影响的原因, Davey 和 Low (1971) 认为是铝离子影响土粒的相互结合和排列, Miller 和 Brown (1969) 认为是大量铝离子影响到吸附态水的结构, Edwards 等 (1965 c) 认为是吸附态铝离子发生水解。看来,多价的铝离子及其水解和聚合产物本身的特殊的电化学性质也不容忽视。因为,如果把土壤体系与一个盐桥之间的液接电位的符号和大小看做带电的土粒对离子的影响的一种表现形式,则初步材料(1964)表明,铝离子在这方面具有一些特殊性。铝离子的这种特殊表现也可以从多价的镧离子的特殊表现得到旁证,因为镧质粘土也表现了反常的悬液效应(Panicolou, 1970),而且镧质粘土甚至可以带净正电荷(Kemper 和 Quirk, 1972)。这样,与第一节中铝离子与土壤的可变电荷和土壤酸度的关系的材料联系起来看,铝离子对土壤的化学性质具有多方面的影响。这也意味着,铝在土壤中决不是过去所想象的那样的“惰性”物质,特别对于热带地区的酸性土壤。当然,至今为止,人们对这些影响的了解还仅是很初步的。

三

关于土壤中的氧化还原过程问题,大家比较关心的是,主要是什麼体系决定着土壤中电子的电化学位,即氧化还原电位。为了阐明这个问题,有些人根据土壤中可能存在的氧化还原体系的热力

学参量进行了理论计算,有些人并把这种计算结果与土壤中实测的氧化还原电位数值进行对比。现在,关于不同条件下决定土壤中氧化还原电位的体系问题,在定性方面,已经有了一定程度的了解。不少人认为,在通气良好的条件下,主要的体系是氧 (Armstrong, 1967 a; Bohn, 1968, 1971; Parr, 1969); 在强烈还原的条件下,主要的体系是氢或有机还原性物质 (浅见辉男, 1969; Bohn, 1968; Ponnampereuma 和 Castro, 1964; Yamane 和 Sato, 1968); 在中间过渡状态,铁体系具有较大的意义 (久马一刚, 1967; 久马一刚和川口桂三郎, 1966; 山根一郎和佐藤和夫, 1972; 浅见辉男, 1970; 弘法健三和金野隆光, 1970; Chakravarti 和 Kar, 1970; Collins 和 Buol, 1970a, 1970b; Meek 等, 1968; Par, 1969; Patrick 和 Delaune, 1972; Ponnampereuma, 1967; Ponnampereuma 等, 1966, 1967; Ponnampereuma 和 Castro, 1964; Yamane, 1970)。不过关于土壤固相中易参于氧化还原反应的以及液相中的铁的形态问题,意见还很不一致。此外,也研究了还原条件下锰 (Collins 和 Buol, 1970 a, 1970 b; Meek 等, 1968; Mukhopadhyay 等, 1967; Ponnampereuma 等, 1969)、硫 (Allam 等, 1972; Armstrong, 1967 b; Bloomfield, 1969; Connell 和 Patrick, 1969; Starkey, 1966) 等体系的转化问题。有人根据各体系的氧化还原能力的相对强弱,排列出了硝酸盐、锰铁、硫、有机物质等体系在土壤中起平衡作用 (Poise) 的次序及其氧化还原电位范围 (山根一郎和佐藤和夫, 1972 b; Bohn, 1971; Parr, 1969; Ponnampereuma 和 Castro, 1964)。还有人注意到氧化还原电位与磷 (Savant 和 Ellis, 1969)、砷 (Deuel 和 Swoboda, 1972)、硒 (Gerring 等, 1968)、镉 (水野直治, 1972) 等元素的溶解度的关系,虽然从现有的材料看,这种关系大概主要是间接的。

但是,当试图从定量的角度,将根据化学法测出的某种体系的数量计算出的电位值与实测的氧化还原电位值进行比较时,至今都未能得到相互符合的结果 (Armstrong, 1967 a; Bohn, 1968, 1970; Gotoh 和 Patrick, 1972; Patrick 和 Delaune, 1972; Ponnampereuma 等, 1967; Ponnampereuma 和 Castro, 1964)。为此, Bohn

(1968, 1969 a, 1971)进行了理论上的探讨。他认为,在一个混合氧化还原体系中达到反应平衡时,各个体系的电子逃逸趋势即 E_h 应该相等,这时如果有一个完全惰性的导体,它所反映的电极电位应该即是这个混合体系的平衡电位,这时 Nernst 公式应对所有体系都适用。但是实际上通常用铂电极测得的自然混合体系的电位是一个混合电位,它是各种体系的各自电位的加权平均值。每种体系的加权值决定于该体系与电极之间的电子交换电流,这个电子交换电流受氧化还原体系本身的化学反应的速率常数和该体系与电极之间的电子交换速率常数的影响。由于铂电极并不是完全惰性的电极,其表面状况会对两个速率常数有影响,所以也对测得的混合电位的数值有影响。因此,有些人重新研究了电极表面的处理方法,以使电极能够比较迅速地反映出体系的真实电位(山根一郎和佐藤和夫,1968;Bailey 和 Beauchamp,1971;Liteanu 和 Kaiduc,1972;Rickman 等,1968;Yamane 和 Sato,1970),但都还未能得到理想的结果。

看来,即使能够测量出体系中真实的平衡电位,由于土壤中各种体系的组成的复杂性以及每种体系的存在形态的复杂性,要要求出土壤的氧化还原电位与用化学法测量的每种体系的数量之间的数学关系,也不是一件简单的事情。例如以铁体系来说,已知它可以与有机质形成水溶性的络合物(川口桂三郎和川地武,1969;Adams 和 Evans, 1968; Kauritschew 等, 1964; Schwertmann, 1970)。保学明等的未发表材料(1966)表明,在自然条件下的水稻土中,水溶态亚铁约有 10—40%以络合态存在,而当土壤中加入绿肥进行培育时,甚至可有 50—90%的亚铁是络合态的;这种络合物的稳定常数随绿肥种类和培育时间而异。由于络合物的形成可以改变亚铁的半波电位(相当于 Nernst 公式中的 E_0),而土壤中各种有机络合剂的种类和数量又因时间而异(刘志光等的未发表材料),所以即使在同一种土壤中,铁体系与氧化还原电位之间的数学关系也应该是不同的。如果土壤中有两种以上的体系存在,问题就更为复杂。因此,关于土壤中各种氧化还原体系之间的动

态平衡以及其与土壤氧化还原电位之间的关系问题,还需要进行很多工作。

四

在四十年代和五十年代,电位法在土壤电化学的发展中起了重大作用。在六十年代,为了研究土壤体系中离子的活动性,电导法和离子扩散法得到广泛的应用。近几年来由于离子选择性电极的选择性和灵敏度的提高,电位法的研究又有更为活跃的趋势。还有人试图应用极谱法研究金属离子与有机物质之间的相互作用(刘志光,1964;川口桂三郎和川地武,1969;Орлов 和 Воробьева, 1969)或测定土壤中的水溶性物质(Armstrong, 1967 b)。也有人应用一些其他方法,包括新的物理学方法来研究土壤电化学问题。有些人试图将两种以上的电化学方法结合起来(Gast 和 East, 1964; Kemper 和 Quirk, 1972; Mokady 和 Low, 1966; Shainberg 和 Kemper, 1972),但是所得结果大多不能完全相互符合。例如,从电导数据计算的离子迁移数较从电位数据计算者为低。这是由于,土壤体系较纯溶液复杂得多,所以所测得的某一个电化学参量往往不仅仅受一种因素的影响。因此,关于所得数据的合理解释,仍然是土壤电化学工作者所面临的复杂问题。

为了避免氧化铁铝和腐殖质等复杂因素的影响,近年来有相当大部分的研究工作是用纯粘土矿物进行的。当然,这种工作有其一定的必要性。但是纯粘土矿物终究不是土壤。关于粘土矿物、游离氧化物和腐殖质三者间相互作用时的电化学性质的研究,仍然是一个比较薄弱的环节。

在应用方面,土壤电化学除了作为一种判断土壤肥力状况的工具已获得日益广泛的应用以外,它还面临着很多有关的理论性问题。现举一个与土壤肥力的关系的例子。长期以来人们希望知道,植物根系处在什么样的营养环境之中?也就是说,第二节中谈到的土粒吸附的三部分离子对植物的有效性各是怎样?从四十年

代起,逐渐有较多的人倾向于接受 Marshall 的意见,即用电位法测得的土壤体系中 i 离子的活度 a_i 即代表扩散层中的离子数量,也代表对植物直接有效的离子数量。五十年代初发现电位测定时一个液接电位的存在确可使所测得的 a_i 数值有相当大的不肯定性以后,有些人又对 a_i 的实际意义发生了怀疑。最近 Olsen (1968, 1969 a, 1969 b) 甚至认为,植物吸收养分时的驱力主要不是垂直于植物根面的离子活度梯度 da_i/dx , 而是电化学位梯度 $d\bar{\mu}_i/dx$, 植物吸收离子的过程是一个相当简单的扩散过程。类似的没有阐明清楚的问题还很多。因此看来,土壤电化学方法的发展和一些理论性问题的探讨,应是阐明土壤肥力问题时同等重要而又互相促进的两个方面。

于天仁

1973 年 9 月

参 考 文 献

- [1] 宣家祥 于天仁: 1964. 土壤电化性质的研究, IV、悬液效应的产生原因. 土壤学报, 12: 807—819.
- [2] 宣家祥 张毓根 于天仁: 1965. 土壤电化性质的研究, V、土壤对阳离子的结合能与土壤电荷的关系. 土壤学报, 18: 427—437.
- [3] 保学明 于天仁: 1966. 水稻土中氧化还原过程的研究, VII、水溶态亚铁的区分 (未刊稿).
- [4] 保学明 于天仁: 1966. 水稻土中氧化还原过程的研究, IX、水溶态亚铁的存在形态 (未刊稿).
- [5] 刘志光: 1964. Polarographic characterization of the reducing compounds in paddy soils (未刊稿).
- [6] 山根一郎 佐藤和夫: 1963. たん水土壤の E_h 測定法に関する三の問題, 日土肥, 29: 585—542.
- [7] 山根一郎 佐藤和夫: 1972a. たん水土壤の E_h におよぼす硝酸盐、硫酸盐、二酸化マンガン添加の影響. 日土肥, 48: 66—70.
- [8] 山根一郎 佐藤和夫: 1972b. たん水土壤の E_h におよぼす水和酸化鉄(III) 添加の影響. 日土肥, 48: 109—114.
- [9] 久马一刚: 1967. 水田土壤溶液の最終 pH および E_h . 日土肥, 38: 99—100.
- [10] 久马一刚 ; 川口桂三郎: 1966. 水田土壤溶液中の二价鉄平衡と酸化還元电位. 日土肥, 37: 354.
- [11] 永田武雄 村松记久夫: 1966a. 置換基の种別に关する研究 (第 2 报), 酸性に关する性質. 日土肥, 37: 248—250.
- [12] 永田武雄 村松记久夫: 1966 b. 置換基の种別に关する研究 (第 3 报), 置換

塩基の放出につつて。日土肥, 37:251—253.

- [13] 浅见辉男: 1969. 水田土壤作土風干土の湛水初期における E_h 低下にいいこ。日土肥, 40:429—450.
- [14] 浅见辉男: 1970. 水田土壤中における游离鉄の行動に関する研究 (第3報), 水田土壤中における第一鉄, E_h , pH の相互关系。日土肥, 41:45—47.
- [15] 吉田稔: 1970. モンモリロナイトおよびハロイサイトの酸的性格。日土肥, 41:483—486.
- [16] 吉田稔 阳捷行: 1971. モンモリロナイトの塩基性アルミニウムイオン固定とそれに伴, オチオン吸着性の変化。日土肥, 42:18—21.
- [17] 川口桂三郎 川地武: 1969. 土壤の湛水下および干燥过程におけるカチオン交換反応の意义。日土肥, 40:85—95.
- [18] 弘法健三 金野隆光: 1970. 透水条件下における水田土壤の物質变化 (第1報), pH 变化, E_h 变化, 硫酸发生, 2价鉄生成 にいいこ。日土肥, 41:178—187.
- [19] 水野直治: 1972. 土壤中の酸化還元电位による土壤中カドミウムの挙動と米のカドミウム含量变化に関する一考察。日土肥, 48:179—181.
- [20] 山内益夫: 1970. 稻わろ水浸出液による鉄還元作用の机作。一特にキレーションとの関連にいいこ。日土肥, 41:389—394.
- [21] 安田环: 1972. 土壤空气に関する研究 (第3報), 白金电极法による酸素扩散速度(ODR)の測定法とモノ作物培地の应用。日土肥, 43:223—230.
- [22] Adams, F.: 1971. Ionic conductions and activities in soil solutions. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 35:420—426.
- [28] Adams, W. A. and Evans, L. J.: 1968. Factors governing the contents and forms of ferrous and ferric ions in forest soils. Biochem. J., 109: No. 2, 10 p.
- [24] Allam, A. I. et al.: 1972. Sulfide determination in submerged soils with an ion-selective electrode. Soil Sci., 114:456—467.
- [25] Aylmore, L. A. G. and Quirk, J. P.: 1969. Domain or turbostratic structure of clays. Nature, 187:1046—1048.
- [26] Armstrong, W.: 1967a. The relationship between oxidation-reduction potentials and oxygen-diffusion levels in some waterlogged organic soils. J. Soil Sci., 18:27—34.
- [27] Armstrong, W.: 1967b. A polarographic technique for the measurements of dissolved sulfide in waterlogged soils. J. Soil Sci., 18:282—288.
- [28] Babcock, K. L. and Marion, G. M.: 1972. Effect of ion-pair formation on the solubility products. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36:689—691.
- [29] Bailey, L. D. and Beauchamp, E. G.: 1971. Nitrate reduction, and redox potentials measured with permanently and temporarily placed platinum electrodes in saturated soils. Can. J. Soil Sci., 51: 51—53.
- [30] Baker, D. E. and Low, P. F.: 1970. Effect of the sol-gel transformation in claywater systems on biological activity. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 34:49—56.
- [81] Barber, R. G. and Rowell, D. L.: 1972. Charge distribution and the

cation exchange capacity of an iron-rich kaolinitic soil. *J. Soil Sci.*: 23:135—146.

- [32] Barnhisel, R. I.: 19 9. Changes in specific surface are as of clays treated with hydroxy-aluminum. *Soil Sci.*, 107:126—139.
- [33] Bhumbia, D. R. and McLean, E. O.: 1965. Aluminum in soils: VI. Changes in pH-dependent acidity, cation-exchange capacity and extractable aluminum with additions of lime to acid surface soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29:870—874.
- [34] Black, J. D. F. and West, D. W.: 1969. Solid-state reduction at a platinum microelectrode in relation to measurement of oxygen flux in soil. *Aust. J. Soil Res.* 7:67—72.
- [35] Blackmore, A. V.: 1968. Surface conductance related to electrolyte concentration in bentonite pastes. *Aust. J. Soil Res.*, 6:169—177.
- [36] Bloomfield, C.: 1969. Sulfate reduction in waterlogged soils. *J. Soil Sci.*, 20:207—221.
- [87] Bockris, J. O'M. and Reddy, A. K. N.: 1970. *Modern Electrochemistry*. vol. 1. Macdonald, London.
- [38] Bohn, H. L.: 1968. Electromotive force of inert electrodes in soil suspensions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32:211—215.
- [39] Bohn, H. L.: 1969a. The emf of platinum electrodes in dilute solutions and its relation to soil pH. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33:639—640.
- [40] Bohn, H. L. et al.: 1969b. Electrode potentials of nitrogen and sulfur half-reactions. *Soil Sci.*, 108:95—101.
- [41] Bohn, H. L.: 1970. Comparisons of measured and theoretical Mn^{2+} concentrations in soil suspensions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 84: 195—197.
- [42] Bohn, H. L.: 1971. Redox potentials. *Soil Sci.*, 112:39—45.
- [43] Bolt, G. H. and Page, A. L.: 1965. Ion-exchange equations based on double-layer theory. *Soil Sci.*, 99:357—361.
- [44] Cashen, G. H.: 1966. Electric charges of clays. *J. Soil Sci.*, 17:303—316.
- [45] Chakravurti, S. N. and Kar, A. K.: 1970. Effect of waterlogging on redox potentials, available P and pH in some Indian acid soils. *Indian J. Soil Sci.*, 18:249—257.
- [46] Clark, J. S.: 1966. The pH values of soils suspended in dilute salt solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 30:11—14.
- [47] Collins, J. F. and Buol, S. W.: 1970a. Effects of fluctuations in the Eh-pH environment on iron and manganese equilibria. *Soil Sci.*, 110:111—118.
- [48] Collins, J. F. and Buol, S. W.: 1970b. Patterns of iron and manganese precipitation under specified Eh-pH conditions. *Soil Sci.*, 110:157—166.
- [49] Colombero, P. M. et al.: 1971. The adsorption of aluminum from hydroxylaluminum solutions on to the Fithian illite. *J. Soil Sci.*, 22:

- [59] Connell, W. E. and Patrick, W. H.: 1969. Reduction of sulfate to sulfide in waterlogged soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33:311—315.
- [51] Coulter, B. S.: 1969. The chemistry of hydrogen and aluminum ions in soils, clay minerals and resins. *Soils and Fertilizers*, 32:215—223.
- [52] Cremers, A. E. and Lundelout, H.: 1936. Surface mobilities of cations in clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 30:570—576.
- [53] Davey, B. G. and Low, P. F.: 1971. Physico-chemical properties of sols and gels of Na-montmorillonite with and without adsorbed hydrous aluminum oxide. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 35:230—236.
- [54] Davidtz, J. C. and Sumner, M. E.: 1965. Blocked charges on clay minerals in sub-tropical soils. *J. Soil Sci.*, 16:270—274.
- [55] Deshpande, T. L. et al.: 1934. Influence of iron and aluminum oxides on the charges of soil and clay minerals. *Trans. 8th Intern. Congr. Soil Sci.*, vol. 8:1213—1225.
- [56] Deuel, L. E. and Swoboda, A. R.: Arsenic solubility in a reduced environment. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36:276—278.
- [57] Edwards, D. G. et al.: 1965a. Repulsion of chloride ion by negatively charged clay surfaces. Part. 1. Monovalent cation Fithian illites. *Trans. Faraday Soc.*, 61:2808—2815.
- [58] Edwards, D. G. et al.: 1965b. Repulsion of chloride ions by negatively charged surfaces. Part 2. Monovalent cation montmorillonites. *Trans. Faraday Soc.*, 61:2816—2820.
- [59] Edwards, D. G. et al.: 1965c. Repulsion of chloride ions by negatively charged clay surfaces. Part 3. Di- and tri-valent cation clays. *Trans. Faraday Soc.*, 61:2820—2823.
- [60] Edwards, D. G. et al.: 1965d. Discreteness of charge on clay surfaces. *Nature*, 206:168—170.
- [61] Elgawhary, S. M. and Barber, S. A.: 1971. Differential Sr-Ca bonding on soil as influenced by bonding site. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 35:566—571.
- [62] Ellis, R. C.: 1971. The mobilization of iron by extracts of Eucalyptus leaf litter. *J. Soil Sci.*, 22:8—22.
- [63] Fripiat, J. J.: 1964. Les methodes nouvelles de resherche en chimie du sol. *Trans. 8th Intern. Congr. Soil Sci.*, vol. 3:171—192.
- [64] Gast, R. G.: 1966. Applicability of models to predict rates of cation movement in clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 30:48—52.
- [65] Gast, R. G.: 1969. Standard free energies of exchange for alkali metal cations on Wyoming bentonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33:37—41.
- [66] Gast, R. G. et al.: 1961. Standard heats and entropies of exchange for alkali metal cations on Wyoming bentonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33:661—664.
- [67] Gast, R. G. and East, P. J.: 1964. Potentiometric, electrical conductance and self-diffusion measurements in clay-water systems. *Clays*

- and Clay Minerals, 19:297—310.
- [68] Geering, H. B. et al.: 1968. Solubility and redox criteria for the possible forms of selenium in soils. *Soil Sci. Soc. Amer., Proc.*, 32: 35—40.
 - [69] Gotoh, S. and Patrick, W. H.: 1972. Transformation of manganese in a waterlogged soil as affected by redox potential and pH. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36:738—742.
 - [70] Harter, R. D. and Ahlrichs, J. L.: 1967. Determination of clay surface acidity by infrared spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31: 30—33.
 - [71] Hassett, J. J. and Jurinak, J. J.: 1971. Effect of ion-pair formation on calcium and magnesium ion activity in aqueous carbonate solutions. *Soil Sci.*, 111:91—94.
 - [72] Heald, W. R. et al.: 1964. Ion adsorption on charged surfaces. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 28:622—627.
 - [73] Hill, D. E. and Sawhney, B. L.: 1961. Electron microprobe analysis of thin sections of soil to observe loci of cation exchange. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33:531—534.
 - [74] Juo, A. S. R. and Barber, S. A.: 1969. An explanation for the variability in Sr-Ca exchange selectivity of soils, clays and humic acid. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33:360—363.
 - [75] Kauritschew, J. S. et al.: 1964. Über organische Chelatverbindungen des Eisens im Boden. *Trans. 8th Intern. Congr. Soil Sci.*, vol. 3: 235—241.
 - [76] Kemper, W. D. and Quirk, J. P.: 1970. Graphic presentation of a mathematical solution for interacting diffuse layers. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 34:347—350.
 - [77] Kemper, W. D. and Quirk, J. P.: 1972. The mobilities and electric charge of external clay surfaces inferred from potential differences and osmotic flow. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36:426—433.
 - [78] Kennedy, V. C. and Brown, T. E.: 1964. Experiments with a sodium-ion electrode as a means of studying cation-exchange rates. *Clays and Clay Minerals*, 13:351—352.
 - [79] Kissel, D. E. et al.: 1971. Hydrolysis of non-exchangeable acidity. *Soil Sci.*, 111:293—297.
 - [80] Liteanu, C. and Haiduc, I.: 1972. Pretreated bright palladium electrodes in electrometric redox titrations. *Talanta*, 19:1009—1017.
 - [81] Malcolm, R. L. and Kennedy, V. C.: 1969. Rate of cation exchange on clay minerals as determined by specific-ion electrode techniques. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33:247—253.
 - [82] McIntyre, D. S.: 1967. Physical factors affecting operation of the oxygen cathode in unsaturated porous media. *Soil Sci.*, 103:118—125.
 - [83] McLaren, A. D. and Seaman, G. V. F.: 1968. Concerning the surface pH of clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32:127.
 - [84] McLean, E. O. et al.: 1969. Interactions of pH-dependent and per-

- manent charges of clays. III. Calcium and Rb activities versus soybean root uptake from bentonite and illite suspensions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33:397—400.
- [85] McLean, E. O. and Snyder, G. H.: 1969. Interactions of pH-dependent and permanent charges of clays: I. Use of specific ion electrodes for measuring Ca and Rb activities in bentonite and illite suspensions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33:388—391.
 - [86] Meek, B. D. et al.: 1968. Effects of organic matter, flooding time, and temperature on the dissolution of iron and manganese from soil in situ. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32:634—638.
 - [87] Mekaru, T. and Uehara, G.: 1972. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36:296—300.
 - [88] Miller, R. J. and Brown, D. S.: 1969. The effect of exchangeable aluminum on conductance and diffusion activation energies in montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33:373—378.
 - [89] Mitra, R. P. and Kapoor, B. S.: 1969. Acid character of montmorillonite: Titration curves in water and some non-aqueous solvents. *Soil Sci.*, 108:11—23.
 - [90] Mokady, R. S. and Low, P. F.: 1966. Electrochemical determination of diffusion coefficients in clay-water systems. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 30:438—442.
 - [91] Mukhopadhyay, A. et al.: 1967. Submergence and liming effect on soils: 1. Changes in pH, Eh, and manganese uptake by rice plant. *Soil Sci.*, 104:107—112.
 - [92] Nakayama, F. S.: 1968. Calcium activity, complex and ion-pair in saturated CaCO_3 solutions. *Soil Sci.*, 106:429—431.
 - [93] Olsen, R. A.: 1968. The driving force on an ion in the absorption process. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32:660—664.
 - [94] Olsen, R. A.: 1969a. The suspension effect in synthetic exchanger systems and the role of electrolyte. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33:331—332.
 - [95] Olsen, R. A.: 1969b. An appraisal of the $\text{d}a/\text{d}x$ hypothesis. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33:890—892.
 - [96] Olsen, R. A. and Robbins, J. E.: 1971. The cause of the suspension effect in resin-water systems. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 35:260—265.
 - [97] Panicola, E. P.: 1970. Equilibrium studies on cation exchange capacity of clays and the negative suspension effect. *Z. Pflanzenernähr., Dung. Bodenk.*, 126:33—42.
 - [98] Parr, J. F.: 1961. Nature and significance of inorganic transformations in tile-drained soils. *Soils and Fertilizers*, 32:411—415.
 - [99] Patrick, W. H. and Delaune, R. D.: 1972. Characterization of the oxidized and reduced zones in flooded soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36:573—576.
 - [100] Ponnampetuma, F. N.: 1967. A theoretical study of aqueous car-

bonate equilibria. *Soil Sci.*, 103:90—100.

- [101] Ponnampерuma, F. N. et al.: 1966. Influence of redox potential and partial pressure of carbon dioxide on pH values and the suspension effect of flooded soils. *Soil Sci.*, 101:421—431.
- [102] Ponnampерuma, F. N. et al.: 1967. Redox equilibria in flooded soils: I. The iron hydroxide systems. *Soil Sci.*, 103:374—382.
- [103] Ponnampерuma, F. N. et al.: Redox equilibria in flooded soils: II. The manganese oxide systems. *Soil Sci.*, 103:48—57.
- [104] Ponnampерuma, F. N. and Castro, R. U.: 1964. Redox systems in submerged soils. *Trans. 8th Intern. Congr. Soil Sci.*, vol. 3:379—385.
- [105] Rajj, B. V. and Peech, M.: 1972. Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36: 587—593.
- [106] Rao, T. S.: 1968. The influence of ionic strength and ion-pair formation between alkaline-earth metals and sulfate on Na-divalent cation-exchange equilibria. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32:639—643.
- [107] Reeve, N. G. and Sumner, M. E.: 1971. Cation exchange capacity and exchangeable aluminum in Natal oxisols. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 35:38—42.
- [108] Rhoads, F. M. and Nash, V. E.: 1967. Relationship among electrochemical properties, types of colloid and adsorbed cations of soil and mineral colloidal suspensions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31:740—744.
- [109] Rickman R. W.: 1968. Effects of salts on oxygen diffusion rate measurements in unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32: 618—622.
- [110] Rickman, R. W. et al.: 1968. Platinum microelectrode poisoning factors. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32:204—208.
- [111] Savant, N. K. and Ellis, R.: 1964. Changes in redox potential and phosphorus availability in submerged soils. *Soil Sci.*, 98:388—394.
- [112] Sawhney, B. L. et al.: 1970. Components of pH dependent cation exchange capacity. *Soil Sci.*, 109:272—278.
- [113] Sawhney, B. L. and Fink, C. R.: 1966. Potentiometric titration of acid montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 30:181—184.
- [114] Sawhney, B. L. and Norrish, K.: 1971. pH dependent cation exchange capacity: Minerals and soils of tropical regions. *Soil Sci.*, 112:213—215.
- [115] Scheffer, F. und Schachtschabell, P.: 1973. *Lehrbuch der Bodenkunde*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- [116] Schwertmann, U.: 1970. Aciditätsquellen und Eisenformen in Elektrolyt-Extrakten von O- und B-Horizonten podsolierter Böden. *Z. Pflanzenernähr., Dung. Bodenk.*, 127:113—121.
- [117] Schwertmann, U. and Jackson, M. L.: 1964. Influence of hydroxy aluminum ions on pH titration curves of hydronium-aluminum clays.