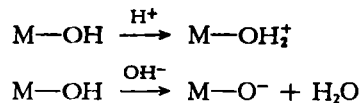


几种土壤胶体电荷零点(ZPC)的初步研究*

袁朝良

(中国科学院南京土壤研究所)

研究土壤胶体的性质有着重要的意义,在许多土壤胶体的特性中,电化学性质是一个重要方面。大家知道,被分散在电解质溶液中的胶体颗粒,在与电解质溶液接触时,便产生了双电层,根据胶粒和溶液界面间游离电荷分布的机制,可以把土壤胶体区分为两种基本类型:(1)完全极化界面的胶体称为恒表面电荷胶体;(2)可逆界面胶体称为恒表面电位胶体^[10,14]。对恒电位型胶体来说,它的表面电荷起源是由于胶体颗粒对质子的吸附和解离作用而产生的,可用下式表示:



由上式可知,这种胶体因受pH的影响而带有可变电荷。因此,它的性质类似于金属氧化物,故其表面电荷的大小随电解质浓度和定位离子 H^+ 和 OH^- 的活度而定^[11,17]。可由下式计算:

$$\sigma_0 = e(\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-})$$

σ_0 ——土壤胶体表面电荷;

e ——电子电荷;

Γ_{H^+} 和 Γ_{OH^-} ——定位离子 H^+ 和 OH^- 的吸附密度。

恒电荷型的土壤胶体其电荷来源则由晶格中的同晶置换产生,这类土壤胶体的电荷表现了另外一种特征。电荷零点是表征这两种类型胶体的电化学性质的一个重要参数。所谓电荷零点(ZPC)是用体系pH值来表示,在此pH值时,固相上净总电荷为零。

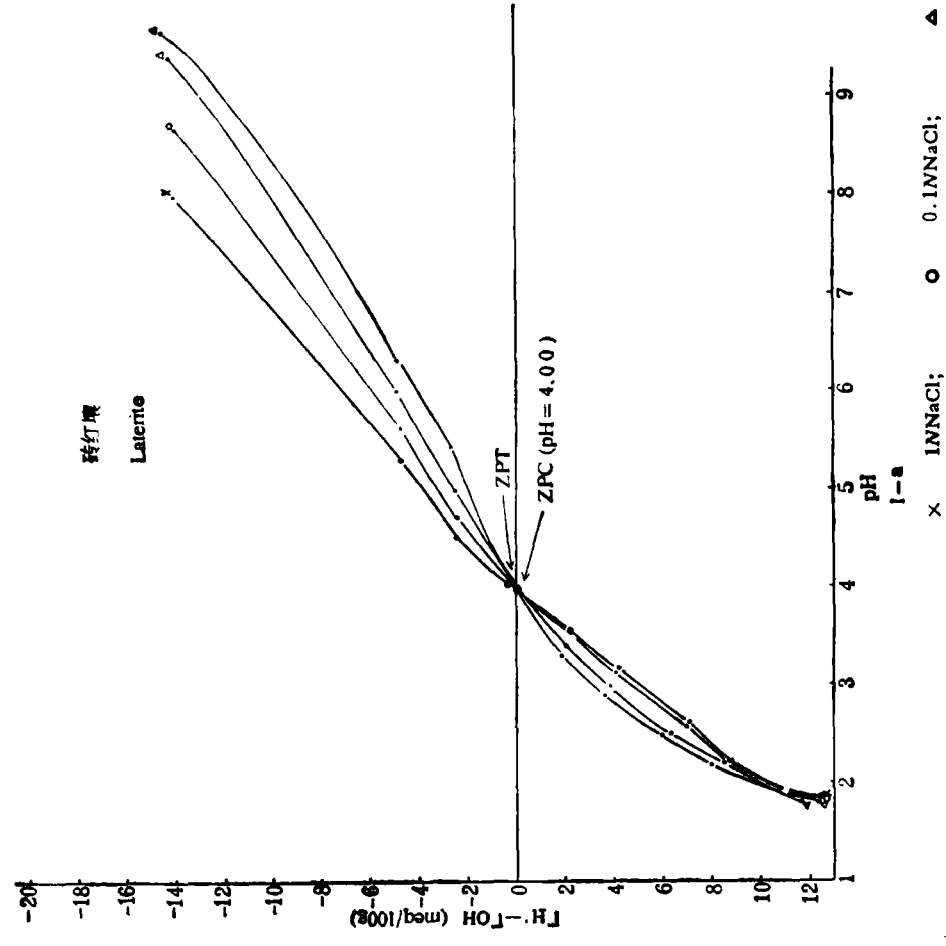
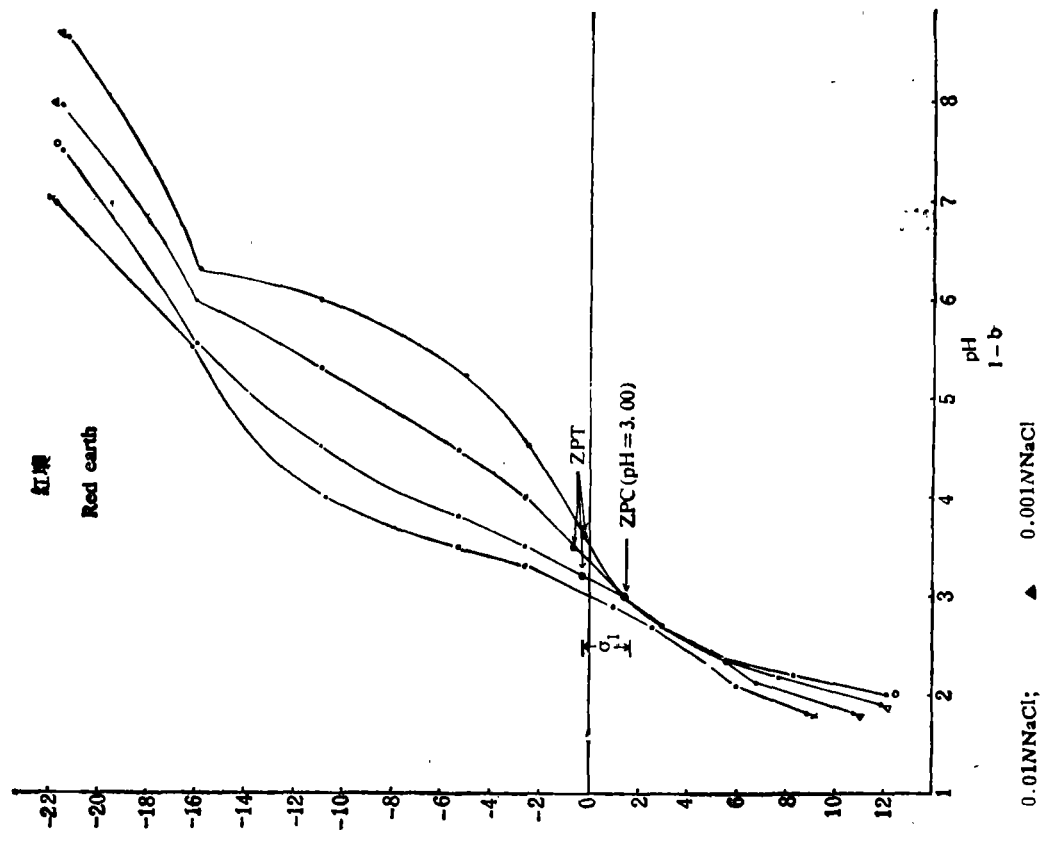
研究土壤胶体的电荷零点具有一定意义,用电荷零点可以阐明各土壤胶体双电层游离电荷性质,以及对离子吸附的影响^[3,16]。在用Gouy-Chapman和Stern的理论研究扩散双电层的电荷、电位和其结构机制时,也需要电荷零点这一参数。此外,土壤胶体电荷零点的特征还可作为区分胶体类型的依据,阐明土壤的发生发育^[6]。在实际工作中,对改良和管理土壤,尤其是我国的砖红壤和红壤,电荷零点也有一定的参考价值。

目前国外对土壤胶体电荷零点的研究多偏重于恒电位型的土壤胶体^[1-5,8,9,15]。本文是对这两种基本类型的土壤胶体的电荷零点特性的初步研究。

一、供试标本和方法

选用的土壤标本有五种:砖红壤、红壤、黄棕壤、黄土和黑土。这五种土壤的基本理

* 本工作在熊毅教授指导下进行;承陈家坊、张效年同志在此工作上给予帮助,特此致谢。



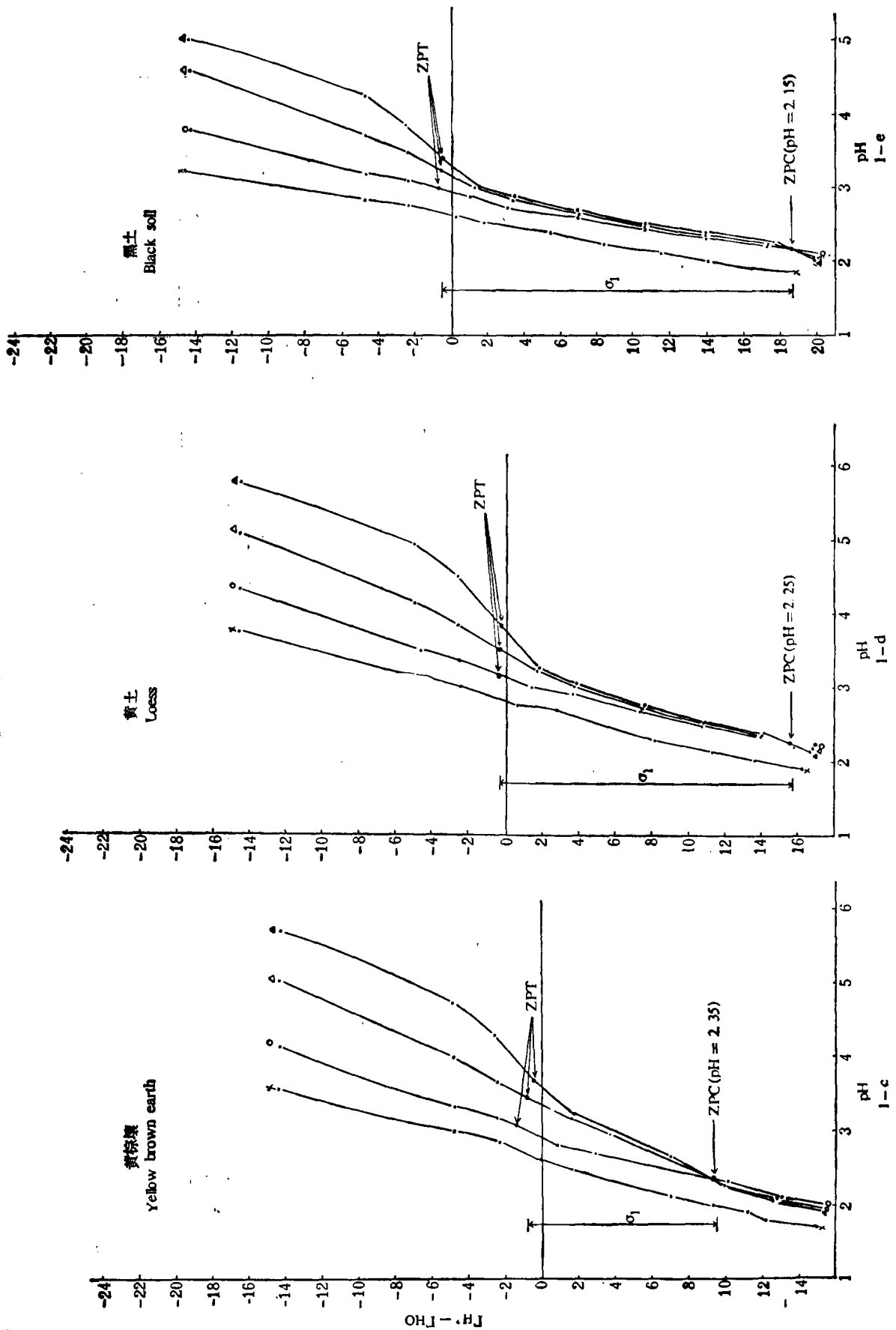


图 1 土壤胶体的 ZPC、ZPT 和 σ_1 之间关系的电位滴定曲线 Fig. 1 Potentiometric titration curves showing the relationship between ZPC, ZPT and σ_1 of soil colloid

表 1 五种土壤的基本理化性质

Table 1 Basic physical-chemical properties of five soils

标 本 Sample	采样地点 Sampling locality	母 质 Parent material	pH		有机质 (%) Organic matter	阳离子交 换量 当量/ 100 克 CEC (meq/ 100g)	游离氧化 铁(%) Ferric oxide	粘 粒 (%) Clay	比表面积 平方米/克 Specific surface area (M ² /g)
			H ₂ O	KCL					
砖 红 壤 Laterite	广东省徐闻县 Guangdong, Xuwen	玄 武 岩 Basalt	6.08	5.46	2.38	13.3	15.6	49.0	183
红 壤 Red earth	江西省进贤县 Jiangxi, Jinxian	第 四 纪 红色粘土 Quaternary red clay	4.97	3.76	0.75	18.5	12.7	44.6	253
黄 棕 壤 Yellow brown earth	江苏省江宁县 Jiangsu, Jiangning	下蜀系黄土 Xiashu loess	6.52	4.71	1.60	38.7	4.9	30.8	488
黄 土 Loess	陕西省武功县 Shanxi, Wugong	黄 土 Loess	8.10	7.21	2.43	54.7	4.2	11.0	403
黑 土 Black soil	黑龙江省 Heilongjiang	黄 土 Loess	5.71	4.76	11.46	59.4	2.5	15.5	485

化性质列于表 1。

试验方法:

1. $< 2\mu$ 土壤胶体提取: 以稀盐酸溶液脱钙后采用超声波分散, 以沉降法提取。
2. H-土壤胶体制备: 用 0.05N HCl 溶液淋洗制取。
3. 测定 ZPC 的电位滴定法: 采用 Van Raij 和 Peech (1972) 所提供的方法测定^[15]。

称取一定量 H 饱和样品, 置于一系列 50 毫升小烧杯中, 将烧杯分为四组, 分别加入 10 毫升浓度为 2N、0.2N、0.02N、0.002N 的 NaCl 溶液, 然后再于各组烧杯中加入适量的 0.1N HCl 或 NaOH 和适量的去 CO₂ 蒸馏水, 使其最后总体积为 20 毫升。将烧杯盖紧, 放置使平衡并要定时地搅动, 三天后在一定温度范围内测其 pH 值。土壤样品在任一给定 pH 值时吸附的 H⁺ 和 OH⁻ 量等于加入土壤悬液中的 HCl 或 NaOH 减去与悬液相同体积、相同 NaCl 浓度和相同 pH 时的空白溶液所需要的酸或碱的量。以吸附的 H⁺ 或 OH⁻ 为纵座标, 以每一电解质浓度的 pH 为横座标绘出电位滴定曲线。

二、结果与讨论

五种土壤胶体的电位滴定结果以图 1 表示。

图 1 中的曲线指出了各类土壤胶体电荷零点的情况。就五种土壤胶体电荷零点的高低来看是由南向北递降, 即南方土壤的电荷零点高于北方的土壤。不同土壤电荷零点的这种规律性变异, 与不同地区土壤中的粘粒矿物的组成成分有密切的关系, 这点将在后面作进一步讨论。

如图 2 所示, 电荷零点 (pH_{ZPC}) 的高低与游离 Fe_2O_3 的含量呈直线相关 ($r=0.955^*$)。在供试土壤中, 砖红壤和红壤含较多的铁、铝氧化物, 但它们的 pH_{ZPC} 都低于纯的结晶铁铝氧化物, 后者的 pH_{ZPC} 一般为 8—9^[11], 而砖红壤和红壤的 pH_{ZPC} 则在 3—5 之间。这一现象的原因是多方面的, 有机质的存在是其中的原因之一^[7,15]。有机质一方面可提供大量的负电荷, 根据 Bremner 的研究每百克腐殖质有 200 毫当量左右的负电荷; 另一方面可堵塞胶体上的正电荷点而相对地增加负电荷的数量。但最主要的是高岭石和二氧化硅的存在, 因为高岭石和二氧化硅的电荷零点分别出现在 $\text{pH}3.5$ 和 $\text{pH}2$ 处^[12]。北方土壤如黑土等具有很低的 pH_{ZPC} , 这主要与它们含较高的有机质有关。另据报道, 土壤对阴离子如磷酸根的吸附也可降低其 pH_{ZPC} 值^[16]。

恒表面电位型土壤胶体和恒表面电荷型土壤胶体, 由于它们的粘粒矿物组成不同(表 2), 以及不同地理环境的影响, 具有不同的电化学性质。如图 1、表 3 所示, 除砖红壤外, 其它四种土壤胶体的电荷零点都有不同程度的位移, 位移的量以 σ_1 表示。电荷零点从滴定零点(以 ZPT 表示, 即不加酸或碱之前样品与不同浓度电解质反应时的 pH 值)处的位移可能是由于土壤中有永久负电荷或结构负电荷的存在所致^[3,15]。土壤常常是结晶粘粒矿物和氧化物、有机质的复合物, 对两种不同类型胶体的土壤来说, 恒电位型胶体(含两性氧化物为主)的土壤如砖红壤, 它的电荷零点与滴定零点相差甚微(图 1-a), ZPC 几乎没有位移现象, 说明砖红壤胶体本身几乎不带永久负电荷或结构负电荷(虽然它含有蛭石, 但其量很低, 根据定量分析, 蛭石含量小于 1%)。黄棕壤、黄土和黑土(为恒电荷型胶体的土壤)的粘粒矿物组成都是以 2:1 型的粘粒矿物为主(表 2), 由于晶格中离子的同晶置换作用而产生永久负电荷。因为有永久负电荷的存在, 需要加酸来降低土壤溶液的 pH 值, 以产生正电荷来抵消永久负电荷, 使净电荷为零, 所以这些土壤胶体的 ZPC 位置一定出现在 ZPT 的酸方, 并且远离 ZPT 而处于 pH 很低的位置(如图 1 中 1-b、1-c、1-d、1-e 和表 3 所示)。

由电位滴定曲线可知, 黄棕壤的电荷零点距滴定零点为 10.26 毫当量/100 克(图 1-c), 即表示黄棕壤在 $\text{pH}_{\text{ZPC}} = 2.35$ 时具有 10.26 毫当量/100 克的永久负电荷。黄土在 $\text{pH}_{\text{ZPC}} = 2.25$ 时具有 15.90 毫当量/100 克的永久负电荷(图 1-d)。黑土在 $\text{pH}_{\text{ZPC}} = 2.15$ 时的永久负电荷则为 19.00 毫当量/100 克(图 1-e)。 σ_1 与 Fe_2O_3 含量呈负相关, $r = -0.963^{**}$, 如图 2。

在上述各土壤胶体中, 红壤虽然是以高岭石为主, 并含有氧化铁。但其中仍有一定量的具有永久负电荷的水化云母、蛭石等矿物存在, 所以红壤的电荷零点也出现位移现象

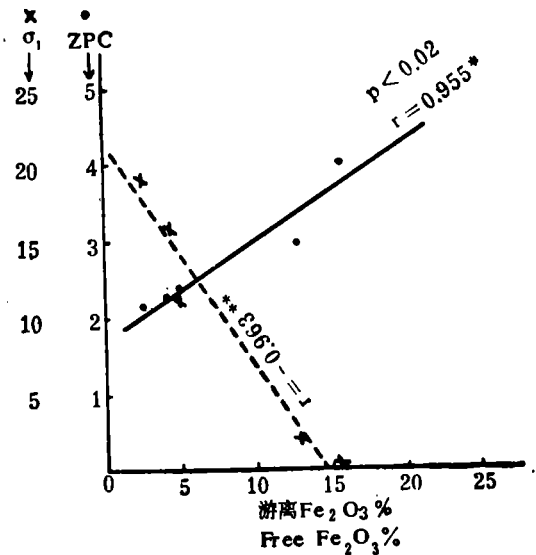


图 2 游离 Fe_2O_3 含量与 ZPC、 σ_1 的相关

Fig. 2 Correlation between the content of free Fe_2O_3 and the ZPC, σ_1

表 2 五种土壤胶体的粘粒矿物组成

Table 2 The mineralogical composition of five soil colloids

标本 Sample	粘 粒 矿 物 组 成 份 The mineralogical composition
砖红壤 Laterite	三水铝矿 > 高岭石 Gibbsite > Kaolinite
红壤 Red earth	高岭石 > 水化云母 > 蛭石 > 绿泥石 Kaolinite > Hydrous mica > Vermiculite > Chlorite.
黄棕壤 Yellow brown earth	水化云母 > 蛭石 > 高岭石 > 蒙脱 Hydrous mica > Vermiculite > Kaolinite > Montmorillonite.
黄土 Loess	水化云母 > 蒙脱 > 高岭石 > 蛭石 Hydrous mica > Montmorillonite > Kaolinite > Vermiculite.
黑土 Black soil	水化云母、蒙脱 > 高岭石 Hydrous mica, Montmorillonite > Kaolinite.

表 3 五种土壤胶体电荷零点的位置

Table 3 Position of zero point of charge of five soil colloids

标本 Sample	电荷零点距滴定零点位置 (毫当量/100克) Position of zero point of charge from zero point of titration			电 荷 零 点 Zero point of charge (pH_{zpc})
砖红壤 Laterite	≈ 0			4.00
红壤 Red earth	1.90	酸方	Acid side	3.00
黄棕壤 Yellow brown earth	10.26	酸方	Acid side	2.35
黄土 Loess	15.90	酸方	Acid side	2.25
黑土 Black soil	19.20	酸方	Acid side	2.15

(图 1-b)。

以上的结果表明,这两种基本类型的土壤胶体,在电荷零点上具有不同的特点;同时也说明,带有永久负电荷的粘粒矿物和带可变电荷的粘粒矿物对土壤电荷性质的影响是不同的。Laverdiere 和 Weaver 1977 年曾做一个实验,他们把一定量的蒙脱石加入恒电位型的胶体悬液中,发现由于蒙脱石的加入而引起了 pH_{zpc} 值的降低和位移,位移的多少与加入的蒙脱石所具有的永久负电荷成正相关,他们的研究结果与我们的结果基本上吻合。

此外,我们还可以从图 1 中看到另外一些现象。首先,在 pH_{zpc} 碱方的滴定曲线上,给定的 pH 下 OH^- 的吸附量随电解质浓度增加而增加。由于各土壤对 OH^- 吸附量的不同,故各曲线的坡度也不同,砖红壤曲线的坡度为 0.9;红壤为 1.7;黄棕壤为 2.6;黄土为 2.8;黑土为 3.6。曲线坡度的大小,反映了各土壤胶体缓冲性能和阳离子代换能力的强弱。

其次,由图 1 可以看到,除砖红壤外,其他四种土壤胶体的曲线都出现在了 1N NaCl 溶液中滴定的这条曲线不与在其他三种浓度的 NaCl 溶液中所得到的曲线相互交叉。这

一现象可能说明恒电位胶体与恒电荷胶体两者性质的不同。曾有人研究指出,典型的含铁铝氧化物为主的恒电位胶体的滴定曲线都相互交叉着^[5]。而出现不交叉的原因,可能是由于氯化钠电解质溶液过浓,强烈地压缩胶体的扩散双电层,改变了原来胶体的表面性质所造成^[4]。对此尚缺乏详细了解,有待进一步研究。

在我们所研究的五种土壤胶体中,红壤的滴定曲线,呈现出一种特殊的形式(如图 1-b): 曲线除了在 pH3 处出现电荷零点以外,还在 pH5.5—6.5 的范围内出现第二个各曲线的弯曲点;在这弯曲的地方,一定 pH 内的负电荷量受电解质浓度的影响较小,而在 pH3 和 pH6 之间以及在 pH6.5 以上的范围内,其负电荷量受电解质浓度的影响则较大。由表 2 可知,红壤的粘粒矿物以高岭石为主,红壤的滴定曲线的这一现象与高岭石有关。Gallez 等人^[5]曾得到类似的结果,他们认为这种现象是由于高岭石边面上的负电荷与铁氧化物的相互作用尚未发生造成的,在 pH 3—6 之间,负电荷受电解质浓度的影响较大,可能是由于在 H 质粘土的电荷点上有交换性 Al^{+++} 的存在;在 pH6 以上的范围中,负电荷受电解质浓度的影响则可能是由于 Si—OH 基团的解离所致。A. Gallez 也曾研究了纯高岭石的电位滴定曲线,得到的结果也是一致的。

参 考 文 献

- [1] Bremner, J. M., 1956: Some soil organic-matter problems. *Soil and fertilizer*, 19: 115—123.
- [2] Balasubramanian, V. and Kanahiro, Y., 1978: Surface chemistry of the hydrandepts and its relation to nitrate adsorption as affected by profile depth dehydration. *J. Soil Sci.*, 29: 47—57.
- [3] Espinoza, W., Gast, R. G. and R. S. Adams, Jr., 1975: Charge characteristics and nitrate retention by two andepts from south-central Chile. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 39: 842—845.
- [4] EL-Swaify, S. A. and Sayegh, A. H., 1975: Charge characteristics of oxisol and an inceptisol from Hawaii. *Soil Sci.*, 120: 49—56.
- [5] Gallez, A., Juo, A. S. R. and Herbillon, 1976: Surface and charge characteristics of selected soil in the tropics. *Soil Sci. Soc. Amer. Journal*, 40: 601—608.
- [6] Hendershot, W. H. and Lavkulich, L. M., 1978: The use of zero point of charge (ZPT) to assess pedogenic development. *Soil Sci. Soc. Amer. Journal*, 42: 468—472.
- [7] Keng, J. C. W. and Uehara, G., 1974: Chemistry, mineralogy and taxonomy of oxisols and ultisols. *Soil Crop. Sci. Flo. Proc.*, 33: 119—126.
- [8] Laverdiere, M. E. and Weaver, R. M., 1977: Charge characteristics of spodic horizons. *Soil Sci. Soc. Amer. Journal*, 41: 505—510.
- [9] Moraes, F. I., Page, A. L. and Lund, L. J., 1976: The effect of pH, salt concentration, and nature of electrolytes on the charge characteristics of Brazilian tropical soil. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 40: 521—527.
- [10] Overbeek, J. Th. G., 1952: Electrochemistry of the double layer. In H. R. Kruyt (ed) *Colloid Science*, 1: 115—193. Elsevier publ. Co. Amsterdam.
- [11] Park, G. A. and DeBruyn, P. L., 1962: The zero point of charge of oxides. *J. Phys. Chem.*, 66: 967—973.
- [12] Park, G. A., 1967: Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxides minerals. *Adv. Chem.*, 67: 121—160.
- [13] Pyman, M. A. F., Bowden, J. W. and Posner, A. M., 1979: The point of zero charge of amorphous coprecipitates of silica with hydrous aluminium or ferric hydroxide. *Clay minerals*, 14: 87—92.
- [14] Van Olphen, H., 1963: *Introduction to Clay Colloid Chemistry*. Interscience Publishers New York.
- [15] 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.
- [16] Wann, S. S. and Uehara, G., 1978: Surface charge manipulation of constant surface potential soil colloids: 1. Relation to sorbed phosphorus. *Soil Sci. Soc. Amer. Journal*, 42: 565—570.

- [17] Yopps, J. A. and Fuerstemau, D. W., 1964: The zero point of charge of Alpha-Alumina. *Journal of colloid science*. 19: 61—70.

A PRELIMINARY STUDY ON THE ZERO POINT OF CHARGE (ZPC) OF SOME SOIL COLLOIDS

Yuan Chao-liang

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

Summary

The present paper deals with the characteristics of surface charge in terms of the zero point of charge (ZPC) of certain soil colloids, and the problems of electrometric titration curves.

Five soil colloids ($< 2\mu$) separated from laterite, red earth, yellow brown earth, loess and black soil were used in the present study. The results obtained are summarized as follows:

The magnitude of ZPC values of these samples was followed in the order of laterite (4.00), red earth (3.00), yellow brown earth (2.35), loess (2.25) and black soil (2.15). This sequence conformed to the soil zonality. The ZPC values were gradually reduced from south to north, and this tendency was related to the mineralogical composition and the content of organic matter of soils. The ZPC value of colloids was closely correlated with the content of free iron oxide with a significant correlation coefficient ($r = 0.955^*$, $p < 0.02$). The Δ value between the ZPT and ZPC which is termed ZPC displacement varied with various types of soil colloids except the laterite. The Δ value of soil colloids of red earth in the south was lower than that of soil colloids of yellow brown earth, loess and black soil in the north (Fig. 1), and that of black soil is the highest. Evidently, the Δ value is usually resulted from the presence of a permanent negative charge. The ZPC displacement in colloid was negatively correlated significantly with the content of free iron oxide in colloids ($r = -0.963^{**}$).

Except those mentioned above the red earth gave a peculiar type of charge-pH curve with second inflection point near pH 5.5—6.5, whereas its ZPC occurred at pH 3.0 (Fig. 1-b).

Investigation showed that the slope of charge-pH curves was related to the magnitude of the buffer capacity and the cation exchange capacity of soil colloids, i.e., the greater the slope, the greater the buffer capacity and CEC of soil colloids. Titration curves obtained at concentrations of 0.1 N, 0.01 N and 0.001 N NaCl crossed each other, with an exception of 1.0 N NaCl. The latter phenomenon may be resulted from the compression of the diffused double layer at high electrolyte concentration. Its mechanism is not yet quite known, further study is necessary.