

土壤中水合氧化物型表面的化学区分

II. 电荷零点*

邵宗臣 汤丽雅**

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

摘 要

本文研究了氧化物对红壤、高岭土和合成无定形铝硅酸盐的电荷零点的影响,并讨论了土壤中水合氧化物型表面的区分。结果表明,水合氧化物型表面可进一步区分为电荷性质完全不同的两类亚表面。在所研究的土壤和粘土样本中,有高 ZPC 的氧化铁(Fe—OH)和氧化铝(Al—OH)表面,是带可变正电荷的亚表面,使样本的 ZPC 趋于上升;而有低 ZPC 的氧化硅(Si—OH)表面,是带可变负电荷的亚表面,使样本的 ZPC 趋于下降。合成无定形铝硅酸盐的电荷零点与样本的 Al_2O_3/SiO_2 摩尔比呈显著的正相关。

关键词 水合氧化物型表面,电荷零点,氧化铁,氧化铝,氧化硅。

以水合氧化物型表面为主的土壤胶体,如富含铁铝氧化物和高岭石的红壤和砖红壤,以及富含水铝英石的火山灰土壤,在一定 pH 范围内,土壤胶体表面可同时吸附阴离子和阳离子,即表面同时带有正电荷和负电荷^[1,6-9]。这说明土壤胶体中同时存在着两类电荷零点(ZPC)不同的氧化物亚表面。一类亚表面其 ZPC 较高,在通常的土壤 pH 范围内带可变正电荷。另一类亚表面其 ZPC 较低,带可变负电荷。作者^[1,2]曾从表面电荷和离子吸附的研究证明,在以水合氧化物型表面为主的土壤中,在常见的土壤 pH 范围内,氧化铁(Fe—OH)和氧化铝(Al—OH)表面是带可变正电荷的氧化物型亚表面,而氧化硅(Si—OH)表面是带可变负电荷的氧化物型亚表面。本工作使用电位滴定法,研究氧化铁,氧化铝和氧化硅等土壤中常见的氧化物对土壤电荷零点的影响。以进一步确证水合氧化物型表面的区分。

一、样本和方法

使用三组样本,与本研究第 I 报^[1]使用的样本相同,简述如下。第一组为土壤。(1)红壤,采自江西进贤,由第四纪红色粘土发育的底土。粘粒矿物以高岭石为主,并含有伊利石和蛭石。(2)砖红壤,采自广东徐闻,由玄武岩风化壳发育的底土。粘粒矿物以高岭石、三水铝石和氧化铁为主。土样用连二亚

* 国家自然科学基金资助课题。本项目研究承蒙陈家坊教授提供宝贵意见,谨致谢意。

** 现在在美国 Delaware 大学。

表 1 土壤和粘土的基本性质

Table 1 Basic properties of soils and clays

样 本 Sample	pH H ₂ O KCl	有机质 Organic matter (g/kg)	游离氧化铁 Free iron oxide (Fe ₂ O ₃ /g/kg)	无定形铝 Amorphous Al oxide (Al ₂ O ₃ /g/kg)	无定形硅 Amorphous silica (SiO ₂ /g/kg)
红壤 (R)					
未处理	5.24 4.18	7.0	43.7	33.1	19.8
DCB 处理			1.7		
2% Na ₂ CO ₃ 处理				24.8	17.9
砖红壤 (L)					
未处理	5.18 4.76	9.8	109.1	65.6	26.8
DCB 处理			2.7		
2% Na ₂ CO ₃ 处理				56.7	25.2
高岭土 (K)					
未处理 (K)	6.61 5.99		0.21	18.9	14.5
沉淀铁 (K-Fe)			94.0		
沉淀铝 (K-Al)				102.2	
沉淀硅 (K-Si)					49.0

表 2 合成无定形铝硅酸盐的基本性质

Table 2 Basic properties of synthetic amorphous aluminosilicates

样 本 Sample	Al ₂ O ₃ (g/kg)	SiO ₂ (g/kg)	H ₂ O (g/kg)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /SiO ₂
A	175.0	491.7	333.3	4.77	0.21
B	286.4	435.9	277.7	2.58	0.39
C	343.7	378.6	277.7	1.87	0.54
D	365.7	326.7	307.6	1.52	0.66
E	411.5	243.6	344.9	1.00	1.00

硫酸钠还原法 (DCB 法) 和 2% Na₂CO₃ 碱溶法处理, 分别去除游离氧化铁和部分无定形硅、铝⁽⁹⁾。第二组为高岭土。使用苏州高岭土, 并在其表面上分别沉淀无定形氧化铁、氧化铝和氧化硅凝胶。第三组为合成的无定形铝硅酸盐, 样本有不同的硅铝比。所有样本过 60 目筛。样本的基本性质列于表 1 和表 2。

样本的电荷零点 (ZPC) 用 van Raij 和 Peecch (1972) 方法⁽¹⁰⁾测定。土壤样本预先用 0.05 mol/L HCl 淋洗制成 H-Al 质试样。用系列平衡方法测定各样本在 0.1、0.01 和 0.001 mol/L NaCl 溶液中的电位滴定曲线, 曲线的交点定义为样本的电荷零点。

二、结果和讨论

(一) 红壤的电荷零点

电荷零点 (ZPC) 是表征土壤中水合氧化物型表面电荷特征的一个重要参数。以水合氧化物型表面为主的红壤和砖红壤有明显的两性性质, 同时带有正电荷和负电荷⁽¹⁻⁴⁾, 并具有特征的电荷零点。本研究测得的红壤和砖红壤的电荷零点分别为 pH 3.45 和 4.00。

砖红壤比红壤含有较多的铁铝氧化物，而红壤与砖红壤相比含有部分 2:1 型层状铝硅酸盐矿物。在同一 pH 时，砖红壤比红壤含有较高的正电荷和较少的负电荷^[1]，所以砖红壤的电荷零点高于红壤。

土壤中游离氧化铁是土壤可变正电荷的主要来源^[1,4]，它可使土壤的电荷零点趋于上升^[2,9,10]。从红壤和砖红壤的电位滴定曲线（图 1 和图 2）看出，红壤和砖红壤经 DCB 法处理后，去除了土壤中绝大部分有高 ZPC 的游离氧化铁，使土壤的正电荷量明显减少^[1,4]，红壤和砖红壤的电荷零点也趋于较低的 pH 值。红壤的 ZPC 从 pH 3.45 降低为 pH 2.95，砖红壤的 ZPC 从 pH 4.00 降为 3.00。土壤样本的 ZPC 值与样本的游离 Fe₂O₃ 含量呈显著正相关 ($r = 0.996^{**}$, $n = 4$)。这说明，在红壤和砖红壤样本中，氧化铁是有高 ZPC、带可变正电荷的氧化物型表面。

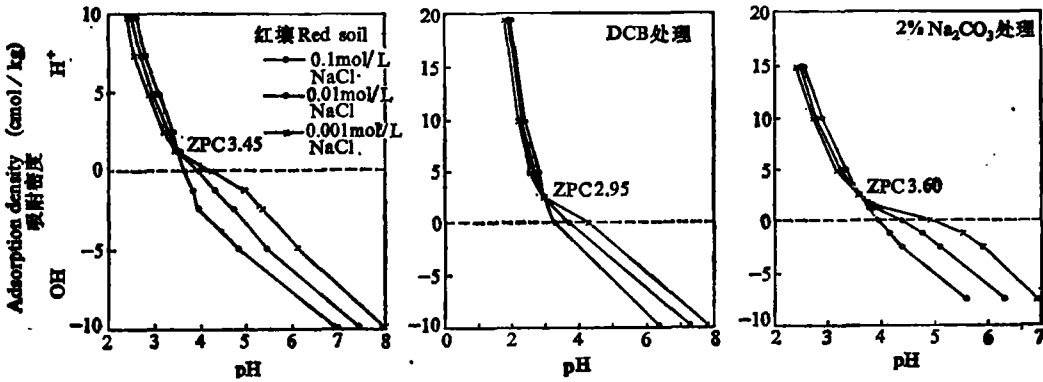


图 1 红壤的电位滴定曲线

Fig. 1 Potentiometric titration curves of red soil

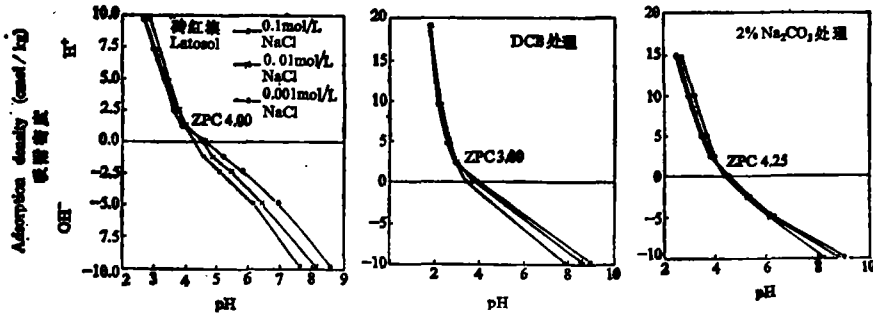


图 2 砖红壤的电位滴定曲线

Fig. 2 Potentiometric titration curves of latosol

红壤和砖红壤样本经 2% Na₂CO₃ 处理去除了一部分无定形硅酸铝，情况较复杂。样本的 ZPC 略有升高，分别从原土的 pH 3.45 和 4.00 上升为 pH 3.60 和 4.25（图 1 和 2）。这可能与无定形硅的去除有关。无定形氧化硅具有低的 ZPC，约在 pH 2 左右，它在土壤中带可变负电荷。低 ZPC 的无定形氧化硅的去除，使土壤负电荷减少，使 ZPC 上升。2% Na₂CO₃ 处理在去除无定形硅同时也去除了部分无定形铝。照例无定形铝的去除，会使土壤表面正电荷降低，ZPC 也降低。但是，用于电位滴定的土壤样本预先均

经 0.05mol/L HCl 淋洗处理, 样本成 H-Al 质, 这样可能使无定形铝的影响被掩盖。另一个可能的原因是土壤中各种胶体是互相包裹或结合的, 如在氧化铁发生过程中就有无定形硅酸铝的生成。资料表明, 土壤在用 DCB 法提取游离氧化铁前, 如先用 2% Na_2CO_3 去除无定形硅酸铝, 则可使提取的游离氧化铁量大大增加^[5]。在本研究中用 2% Na_2CO_3 去除无定形硅酸铝包膜后, 可能使较多的氧化铁显露在样本表面上。由于氧化铁的影响也使样本的 ZPC 有所升高。

研究结果表明, 在以水合氧化物型表面为主的红壤和砖红壤样本中, 高 ZPC 的氧化铁是带可变正电荷的氧化物型亚表面, 而低 ZPC 的氧化硅是带可变负电荷的氧化物型亚表面。

(二) 高岭土样本的电荷零点

1:1 型层状铝硅酸盐中的高岭石, 在常见的 pH 范围内同时带有正电荷和负电荷^[4], 并具有一电荷零点。本研究使用的高岭土 ZPC 在 pH 3.50^[2]。从电位滴定数据看出, 高岭土沉淀了无定形氧化铁和氧化铝后, 由于正电荷明显增加^[4], 使高岭土的 ZPC 也有较大幅度上升, 分别从原土的 pH 3.50 上升到 pH 4.90 和 4.30 (表 3)。这说明高 ZPC 的氧化铁和氧化铝是带可变正电荷的氧化物型表面, 它使高岭土的 ZPC 上升。氧化铁对高岭土的 ZPC 的影响大于氧化铝, 这可能与氧化铝沉淀比氧化铁较大程度地用于复盖堵塞高岭土上永久负电荷位, 从而使氧化铝的正电荷被较多中和有关^[4]。

高岭土沉淀了无定形氧化硅凝胶后, 使高岭土负电荷增加, 其数量与 pH 呈显著正相关^[4]。从表 3 可看出, 高岭土沉淀无定形氧化硅后, 由于可变负电荷增加, 使高岭土的 ZPC 从原土的 pH 3.50 下降为 pH 3.20。这明显说明, 具有低 ZPC 的氧化硅是水合氧化物中带可变负电荷的亚表面, 使高岭土的 ZPC 下降。

(三) 合成无定形铝硅酸盐的电荷零点

表 4 的结果表明, 样本的无定形氧化铝和氧化硅的含量决定了电荷零点的位置。高 ZPC 的氧化铝是带可变正电荷的表面, 随着样本氧化铝含量的增加, 其正电荷数量明显增加^[4], 样本的 ZPC 也随之上升。低 ZPC 的氧化硅是带可变负电荷的表面, 随着样本氧

表 3 高岭土的电荷零点
Table 3 The zero points of charge of the kaolinites

样本 Sample	ZPC
高岭土 (K)	3.50
沉淀铁 (K-Fe)	4.90
沉淀铝 (K-Al)	4.30
沉淀硅 (K-Si)	3.20

表 4 合成无定形铝硅酸盐的电荷零点

Table 4 The zero points of charge of synthetic amorphous aluminosilicates

样本 Sample	ZPC
A	3.50
B	4.00
C	4.75
D	5.30
E	6.35

化硅含量的减少, 其负电荷数量明显降低^[4], 样本的 ZPC 随之上升。样本 A, B, C, D 和 E 的 ZPC 分别位于 pH 3.50, 4.00, 4.75, 5.30 和 6.35。并且样本的 ZPC 值 (y) 与样本的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 摩尔比 (x) 呈显著正相关, 可用以下回归方程表示:

$$y = 2.69 + 3.73x \quad (r = 0.995^{***}; n = 5)$$

以上结果与文献中报道^[9,11]颇为一致。这证明氧化铝和氧化硅是电荷性质完全不同的

两类氧化物型亚表面。

三、结 语

电荷零点 (ZPC) 是表征土壤和粘土中水合氧化物型表面电荷性质的一个重要参数。根据以水合氧化物型表面为主的红壤、高岭土和合成无定形铝硅酸盐的电荷零点的研究, 水合氧化物型表面可进一步区分为电荷性质完全不同的两类亚表面, 即有高 ZPC 的可变正电荷亚表面和有低 ZPC 的可变负电荷亚表面。在所研究的以水合氧化物型表面为主的土壤(如红壤和砖红壤)和高岭土样本中, 在正常 pH 条件下, 有高 ZPC 的氧化铁 (Fe—OH) 和氧化铝 (Al—OH) 表面是带可变正电荷的氧化物型亚表面, 它使样本的 ZPC 上升。而有低 ZPC 的氧化硅 (Si—OH) 表面是带可变负电荷的氧化物型亚表面, 它使样本的 ZPC 下降。合成无定形铝硅酸盐的电荷零点与样本的 Al_2O_3/SiO_2 摩尔比呈显著正相关。

参 考 文 献

- [1] 邵宗臣, 1990: 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。
- [2] 汤丽雅、陈家坊, 1987: 土壤胶体中氧化物表面性质的初步研究。土壤学报, 第 24 卷 4 期, 306—312 页。
- [3] 张效年、蒋能慧、邵宗臣、潘淑贞、张毓根, 1979: 土壤电化学性质的研究。VI. 红壤对离子的吸附特点与其电荷性质的关系。土壤学报, 第 16 卷 2 期, 145—156 页。
- [4] 于天仁、张效年, 1983: 红壤的物理化学性质。《中国红壤》(李庆远主编), 74—90 页, 科学出版社。
- [5] 陈家坊、何群, 1985: 土壤胶体中氧化物矿物的化学区分。《土壤胶体》第二册(熊毅等编著), 241—303 页, 科学出版社。
- [6] Bolan, N. S., Syers, J. K. and Tillman, R. W. 1986: Ionic strength effects on surface charge and adsorption of phosphate and sulphate by soils. *J. Soil Sci.*, 37: 379—388.
- [7] Marsh, K. B., Tillman, R. W. and Syers, J. K. 1987: Charge relationship of sulfate sorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51: 318—323.
- [8] Parfitt, R. L. 1990: Allophane in New Zealand—A review. *Aust. J. Soil Res.*, 28: 343—360.
- [9] Perrott, K. W. 1977: Surface charge characteristics of amorphous aluminosilicates. *Clays Clay Miner.*, 25: 417—421.
- [10] Van Raij, B. and Peech, M., 1972: Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36: 587—593.
- [11] Wielemakes, W. G., 1984: The importance of variable charge due to amorphous siliceous clay constituents in some soils from Kenya. *Geoderma*. 32: 9—20.

CHEMICAL DISTINCTION OF HYDROUS OXIDE-TYPE SURFACES IN SOILS: II. ZERO POINT OF CHARGE

Shao Zongchen and Tang Liya

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing, 210008)

Summary

The present paper deals with the effect of hydrous oxides on zero point of charge (ZPC) of red soils, kaolinites and synthetic amorphous aluminosilicates, and the distinction of hydrous oxide-type surfaces in soils. The results show that hydrous oxide-type surfaces could be divided into two subgroups which have completely different characteristics. In the samples of the soils and clays studied, the iron oxide (Fe—OH) and aluminium oxide (Al—OH) surfaces with a high ZPC were pH-dependent positive charge sub-surface, which tended to increase the ZPC of the samples, and silica (Si—OH) surface with a low ZPC was pH-dependent negative charge sub-surface, which tended to decrease the ZPC of the samples. The ZPC of synthetic amorphous aluminosilicates were significantly positively correlated to the Al_2O_3/SiO_2 molar ratio of the samples.

Key words Hydrous oxide-type surface, Zero point of charge, Iron oxide, Aluminium oxide Silica.