

# 恒电荷土壤和可变电荷土壤动电性质的研究 I. 阳离子吸附和 pH 的影响 \*

李成保 季国亮

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

**摘要** 本工作研究了阳离子吸附和 pH 对恒电荷土壤(黄棕壤、棕壤、暗棕壤和黑土)和可变电荷土壤(砖红壤)动电性质的影响。研究表明,砖红壤在不同溶液中的 $\zeta$ 电位随 pH 升高由正值变为负值,均有一个等电点(IEP); pH>5 时,在不同溶液之间砖红壤 $\zeta$ 电位的变化顺序为:  $\text{MnCl}_2 > \text{ZnCl}_2 \geq \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$ 。作为恒电荷土壤的黄棕壤、棕壤、暗棕壤和黑土在不同溶液中的 $\zeta$ 电位均为负值,没有等电点;  $\zeta$ 电位-pH 曲线的形状随土壤、电解质和 pH 而异。阳离子吸附后使土壤粘粒的 $\zeta$ 电位正移。阳离子专性吸附对 $\zeta$ 电位的贡献 $\Delta\zeta$ 在不同土壤、不同离子之间的顺序如下: 砖红壤  $\text{K}^+ < \text{Zn}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Mn}^{2+}$ , 黄棕壤和黑土  $\text{Ca}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Mn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$ 。

**关键词** 阳离子吸附, pH, 动电性质, 恒电荷土壤, 可变电荷土壤

**中图分类号** S153.2

土壤胶体的表面化学性质对土壤中的物质循环过程起控制和调节作用。许多学者<sup>[1,2]</sup>对可变电荷土壤一系列化学性质进行大量研究后强调指出土壤表面电化学性质的基础意义。土壤表面电化学性质的研究不仅对土壤化学的发展意义深远,而且对揭示土壤中物质循环规律以及对进一步采取土壤和水体环境保护措施具有实际指导意义。土壤表面电化学性质可分静电性质和动电性质两大类。过去这方面的研究大多从静电方面进行,而对土壤动电行为的关注较少。近年来,有关可变电荷土壤动电性质的研究已有不少报道<sup>[1,3,4]</sup>。本文将根据动电测量结果,探讨阳离子吸附和 pH 对土壤动电性质的影响。

土壤电化理论<sup>[1,5]</sup>指出,在其它条件相同时,吸附离子的种类和 pH 是影响一定土壤动电行为的二大因素。本工作选用 4 种恒电荷土壤(黄棕壤、棕壤、暗棕壤和黑土)和 1 种可变电荷土壤(砖红壤)作供试样本,研究它们分别吸附  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  离子后土壤粘粒 $\zeta$ 电位随 pH 的变化规律,以探讨吸附阳离子和 pH 对不同土壤动电性质的影响,进而阐明阳离子吸附对恒电荷土壤和可变电荷土壤动电性质影响规律的异同点。

\* 国家自然科学基金资助项目,批准号:49831005, 49771046

收稿日期:1998-09-08;收到修改稿日期:1999-02-18

# 1 样品与方法

## 1.1 样品制备

供试土壤为砖红壤(广东徐闻)、黄棕壤(江苏南京)、棕壤(山东威海)、暗棕壤(黑龙江带岭)和黑土(黑龙江哈尔滨),取土深度为 80~100cm; 风干粉碎后提取  $<2\mu\text{m}$  的粘粒, 电析成 H-Al 质, 烘干后磨碎过 60 目筛备用。供试土壤的某些化学性质列于表 1。

表1 供试土壤的某些化学性质

Table 1 Some chemical properties of soils tested

土 壤 Soil	有机质 Organic matter (g/kg)	游离氧化铁 Free Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/kg)	阳离子交换量 Cation exchange capacity (Cmol/kg)	pH (H <sub>2</sub> O)
砖红壤	5.4	159	7.0	5.15
黄棕壤	4.3	15.3	16.6	6.45
棕 壤	6.7	15.6	14.4	6.40
暗棕壤	10.2	7.2	15.8	5.15
黑 土	13.5	8.5	25.0	6.85

动电测量前,称取一定量的 H-Al 质粘粒若干份,分置于各三角瓶内,加入  $10^{-4}$  / Z mol/L 阳离子溶液,使粘粒浓度为 0.5g/L,然后分别滴加一定量的  $10^{-2}$  mol/L HCl 或 NaOH 溶液,使每个测定系列的悬液 pH 在 3~10 之间; 摇匀后用超声法分散 45 分钟,冷却后再振荡 1 小时,静置平衡数日后作动电测量。

## 1.2 测量方法

本工作采用 DPM-1 型微电泳仪测量土壤粘粒在外加电场中的电泳速度,将电泳速度换算成电泳淌度  $u$ ,根据测量时电泳池的温度查表得对应温度下的  $\eta / \varepsilon$  值,代入下式<sup>[5,6]</sup>就可求得被测悬液中土壤粘粒的  $\zeta$  电位:

$$\zeta = \frac{4\pi u \eta}{\varepsilon} \times 300^2 \text{ (V)} \quad (1)$$

# 2 结果与讨论

## 2.1 同一电解质溶液中不同土壤的动电性质

为了比较不同土壤电性吸附阳离子后的动电性质,可用  $10^{-4}$  mol/L NaCl 溶液配制粘粒浓度为 0.5g/L 的悬液,用 HCl 和 NaOH 调节每个土壤悬液系列的 pH 为 3~10 左右,测定每个悬液中土壤粘粒的  $\zeta$  电位。测定结果绘示于图 1。由图 1A 看出,在 pH 3~8.5 之间,随着 pH 的降低,砖红壤的  $\zeta$  电位与黄棕壤和黑土者的差值增大; 砖红壤的  $\zeta$  电位由 40 多 mV 负移至 -30mV 左右,出现一个等电点<sup>[1]</sup> (pH 6.3); 黄棕壤和黑土的  $\zeta$  电位皆为负值,

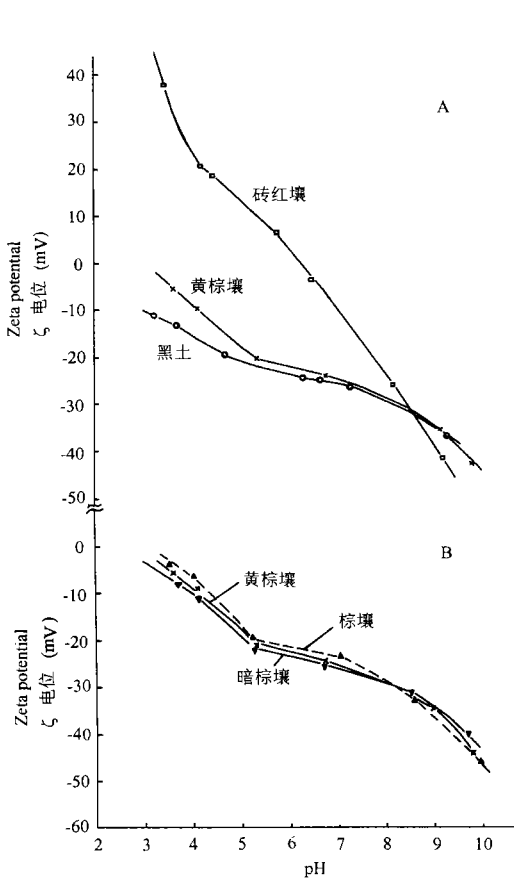


图1 不同土壤在 $10^{-4}$  mol/L NaCl中的 $\zeta$ 电位随pH的变化

Fig.1 Change in zeta potential with pH for different soils in  $10^{-4}$  mol/L NaCl solution

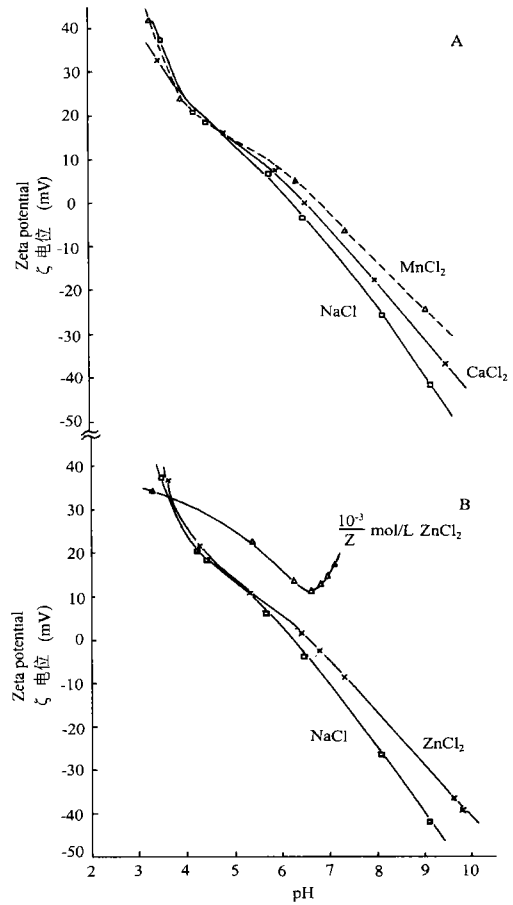


图2 砖红壤在不同电解质溶液( $10^{-4}/Z$  mol/L)中 $\zeta$ 电位随pH的变化

Fig.2 Change in zeta potential with pH for laterite in different electrolyte solutions ( $10^{-4}/Z$  mol/L)

且在 pH 7 以上几乎相同, pH 7 以下黄棕壤的  $\zeta$  电位高于黑土, 随 pH 的降低而显著。pH < 8.5 时, 相同 pH 下, 不同土壤间  $\zeta$  电位的顺序为砖红壤 >> 黄棕壤 > 黑土。同时, 由图 1B 得知, 同属恒电荷土壤的黄棕壤、棕壤和暗棕壤在  $10^{-4}$  mol/L NaCl 中的  $\zeta$  电位 - pH 曲线基本吻合。因此不难推想, 不同土壤间  $\zeta$  电位的这些异同点主要与土壤中游离氧化铁的含量(表 1)与粘土矿物的类型有关<sup>[1,4]</sup>。

## 2.2 不同电解质溶液中土壤粘粒 $\zeta$ 电位随 pH 的变化

2.2.1 砖红壤 砖红壤在不同电解质溶液中的  $\zeta$  电位 - pH 曲线绘于图 2。可以看出, 对于浓度为  $10^{-4}/Z$  mol/L 的溶液来说, pH < 5 时, 砖红壤吸附不同阳离子后的电位 - pH 曲线基本重迭; 当 pH > 5, 曲线开始离散, pH 愈高, 离散愈明显。在同一 pH 下, 砖红壤粘粒  $\zeta$  电位随电解质的变化顺序是  $MnCl_2 > ZnCl_2 \geq CaCl_2 > NaCl$ 。因为通常认为  $Na^+$  为纯电性吸附离子, 因此, 可把吸附  $Na^+$  的土壤粘粒的动电位作为阳离子电性吸附强度的参照<sup>[1,7]</sup>。

图 2 的  $\zeta$  电位 -pH 曲线可以反映试验条件 ( $10^{-4}/Z$  mol/L) 下砖红壤对阳离子的专性吸附强度:  $Mn^{2+} > Zn^{2+} \geq Ca^{2+}$ 。同时看出, 这 4 条曲线上都有  $\zeta$  电位等于 0 的 pH 点, 即等电点 (IEP)<sup>[2,6]</sup>, 含 NaCl、CaCl<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub> 或 MnCl<sub>2</sub> 悬液的等电点分别为 6.25、6.50、6.55 和 6.80。这表明砖红壤对阳离子的专性吸附可使 IEP 升高。

由图 2B 看出, 当 ZnCl<sub>2</sub> 溶液的浓度由  $10^{-4}/Z$  mol/L 升至  $10^{-3}/Z$  mol/L 时, 二条  $\zeta$  电位 -pH 曲线的形状截然不同。含  $10^{-3}/Z$  mol/L ZnCl<sub>2</sub> 的砖红壤悬液, 当 pH>6.5 时, 曲线反弹,  $\zeta$  电位随 pH 增加而升高。这是 Zn<sup>2+</sup> 的专性吸附对砖红壤  $\zeta$  电位的正 (移) 效应远大于 pH 升高所致的负 (移) 效应<sup>[1]</sup> 而引起的。这一曲线形状与以往报道的  $10^{-4}/Z$  mol/L ZnCl<sub>2</sub> 中者<sup>[3]</sup> 很相似, 不过电位座标正移 15mv 以上。要指出的是, 本试验中  $10^{-4}/Z$  mol/L ZnCl<sub>2</sub> 中曲线没有出现类似的形状。本工作的试验条件与文献 [3] 中报道的有所不同, 本工作中制备的土样粘粒 < 2 $\mu$ m 而不是 < 1 $\mu$ m, 悬液浓度为 0.5g/L 而不是 0.2~0.25g/L。由此看来,  $\zeta$  电位 -pH 曲线的形状不仅取决于阳离子的种类和浓度, 可能还与粘粒大小和悬液浓度有关。

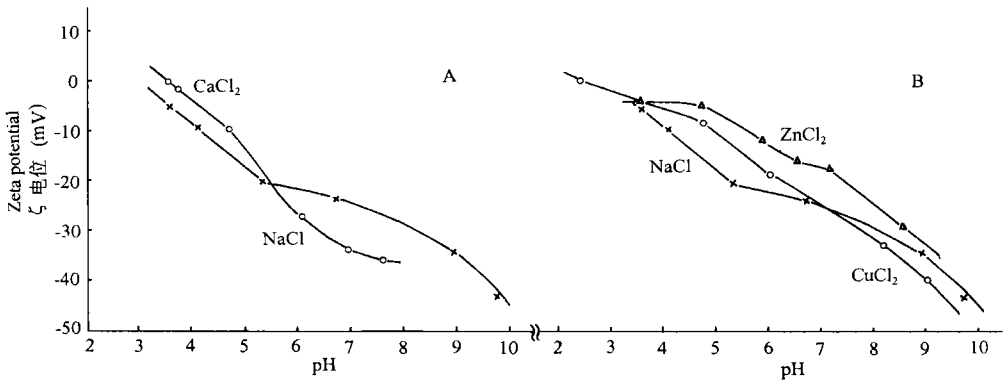


图3 黄棕壤在不同电解质溶液 ( $10^{-4}/Z$  mol/L) 中  $\zeta$  电位随 pH 的变化  
 Fig.3 Change in zeta potential with pH for yellow brown earth in different electrolyte solutions ( $10^{-4}/Z$  mol/L)

2.2.2 黄棕壤 图 3 给出了黄棕壤在  $10^{-4}$  mol/L NaCl 和  $10^{-4}/Z$  mol/L CaCl<sub>2</sub>、CuCl<sub>2</sub> 和 ZnCl<sub>2</sub> 中的  $\zeta$  电位 -pH 曲线。由图 3A 看出, 含 CaCl<sub>2</sub> 与含 NaCl 曲线的相交点 pH 为 5.5。pH<5.5, CaCl<sub>2</sub> 曲线比 NaCl 曲线正移 5mV 左右; pH>5.5, CaCl<sub>2</sub> 曲线负移到 NaCl 曲线之下。含 CuCl<sub>2</sub> 的曲线与 NaCl 曲线也有一个交点 (图 3B), 对应 pH 为 7 左右, pH>7 时, CuCl<sub>2</sub> 曲线负移到 NaCl 曲线的下方。上述结果表明, 在一定 pH 下, 黄棕壤吸附 Ca<sup>2+</sup> 或 Cu<sup>2+</sup> 后的  $\zeta$  电位比吸附 Na<sup>+</sup> 后的  $\zeta$  电位反而要负, 其机理目前尚不清楚, 留待进一步研究。含 ZnCl<sub>2</sub> 的曲线在测定 pH 范围 (3.5-9) 内均位于 NaCl 曲线之上, 黄棕壤对 Zn<sup>2+</sup> 的专性吸附可使  $\zeta$  电位正移达 12mV 以上。上述结果表明, 黄棕壤对二价阳离子的吸附强度有如下顺序:  $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ca^{2+}$ 。

综观图 3, 含有不同电解质的黄棕壤悬液, 尽管 pH 调至 3 左右, 仍没有出现正值  $\zeta$  电位。这是与砖红壤的明显区别。

2.2.3 黑土 由黑土在相应电解质溶液中的 $\zeta$ 电位-pH曲线(图4)看出,含 $\text{CaCl}_2$ 的曲线与 $\text{NaCl}$ 曲线也有一个交点(图4A),对应pH约为5,比黄棕壤者(5.5)低0.5pH单位。当 $\text{pH}>5$ ,含 $\text{CaCl}_2$ 的黑土悬液的 $\zeta$ 电位比含 $\text{NaCl}$ 者更负,其机理也不清楚,有待研究阐明。

在测试pH范围(3~9)内,含 $\text{CuCl}_2$ 和 $\text{ZnCl}_2$ 的黑土悬液的 $\zeta$ 电位-pH曲线(图4B)基本重迭,并位于 $\text{NaCl}$ 曲线之上, $\zeta$ 电位正移达12~14mV。这些结果说明,在pH3~9之间,黑土对 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 的专性吸附使 $\zeta$ 电位正移。

2.3 阳离子吸附对土壤动电电位的影响

为了进一步探讨不同阳离子的吸附对不同土壤动电电位的影响,可将不同土壤粘粒

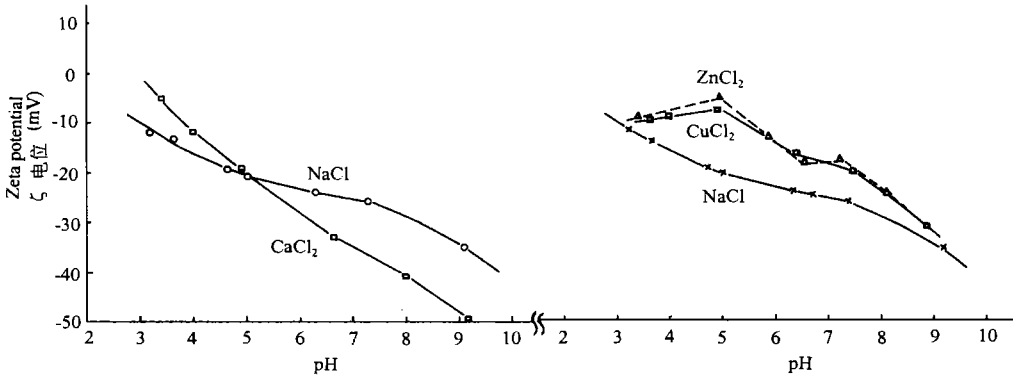


图4 黑土在不同电解质溶液( $10^{-4}$ /Z mol/L)中 $\zeta$ 电位随pH的变化

Fig.4 Change in zeta potential with pH for black soil in different electrolyte solutions ( $10^{-4}$ /Z mol/L)

表2 不同土壤粘粒( $<2\mu\text{m}$ )在各种电解质溶液( $10^{-4}$ /Z mol/L)中的 $\zeta$ 电位(mV)与悬液pH

Table 2 Zeta potential (mV) of the clay fraction ( $<2\mu\text{m}$ ) of different soils and pH in various electrolyte solutions ( $10^{-4}$ /Z mol/L)

土壤	NaCl		KCl		CaCl <sub>2</sub>		MnCl <sub>2</sub>	
	$\zeta$	pH	$\zeta$	pH	$\zeta$	pH	$\zeta$	pH
砖红壤	6.3	5.70	7.3	5.65	9.0	5.96	-16.4	4.84
黄棕壤	-20.3	5.33	-15.5	4.92	-9.6	4.81	-9.7	4.71
棕壤	-18.8	5.22			-15.4	5.55		
暗棕壤	-18.6	5.27			-19.6	4.97		
黑土	-20.8	5.00	-15.2	4.85	-19.1	4.85	-9.5	4.85

土壤	CuCl <sub>2</sub>		ZnCl <sub>2</sub>		ZnCl <sub>2</sub> $10^{-3}$ /Z mol/L	
	$\zeta$	pH	$\zeta$	pH	$\zeta$	pH
砖红壤	14.7	4.98	10.3	5.28	22.3	5.37
黄棕壤	-8.4	4.76	-4.7	4.71		
棕壤	-6.7	4.63				
暗棕壤	-6.0	4.73				
黑土	-6.6	4.87	-5.2	4.91		

用不同电解质溶液 ( $10^{-4}$  / Z mol/L) 配成粘粒浓度为 0.5g/kg 的悬液, 经处理平衡后, 测定各悬液的  $\zeta$  电位与 pH, 结果汇列于表 2。可以看出, 砖红壤在各种电解质溶液中的  $\zeta$  电位均为正值, 含 NaCl 悬液的  $\zeta$  电位最低。对于  $ZnCl_2$  溶液, 当浓度增大 10 倍,  $\zeta$  电位正移 12mV。4 种恒电荷土壤在不同电解质溶液中的  $\zeta$  电位均为负值, 也以含 NaCl 者的电位为最低。同时看到, 各个悬液的 pH 并不相同 (4.6~6.0), 所以在比较不同悬液的  $\zeta$  电位时, 还需从  $\zeta$  电位-pH 曲线上查得相同 pH 下的  $\zeta$  电位, 以扣除 pH 的影响。

表3 不同土壤专性吸附不同阳离子后  $\zeta$  电位的变化  $\Delta\zeta$  (mV)<sup>1)</sup>

Table 3 Change,  $\Delta\zeta$ , in zeta potential of different soils caused by cation specific adsorption

土 壤 Soil	阳离子 Cation						
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
	10 <sup>-4</sup> /Z mol/L				10 <sup>-3</sup> /Z mol/L		
砖红壤	0	0.9	2.3	3.9	2.9	1.5	12.7
黄棕壤	0	2.5	1.9	7.5	7.7	12.5	
棕 壤	0		6.6		7.0		
暗棕壤	0		0.1		6.3		
黑 土	0	6.6	0.2	10.4	12.6	14.6	

1) 系校正到与含NaCl悬液相同pH下的  $\zeta$  电位相对NaCl悬液者的增量。

由于各个悬液中  $Cl^-$  的浓度是一样的, 所以对同一土壤来说,  $Cl^-$  对  $\zeta$  电位的影响是相同的。由于  $Na^+$  是只有电性吸附的阳离子, 那未有理由设想, 对于同一土壤, 各个悬液扣除 pH 的影响后相对于含 NaCl 悬液的  $\zeta$  电位的增量  $\Delta\zeta$  即是专性吸附阳离子对动电电位的贡献。由表 3 看出,  $\Delta\zeta$  是随阳离子种类和土壤类别而变的, 其顺序为: 砖红壤  $K^+ < Zn^{2+} < Ca^{2+} < Cu^{2+} < Mn^{2+}$ , 黄棕壤和黑土  $Ca^{2+} < K^+ < Mn^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$ 。上述顺序表明, 专性吸附的  $Mn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  离子对  $\zeta$  电位的贡献顺序恒电荷土壤与可变电电荷土壤刚好相反, 同时,  $K^+$  和  $Ca^{2+}$  离子对  $\zeta$  电位的贡献顺序在两类土壤之间也是相反的。这可能与两类土壤的游离氧化铁含量悬殊(表 1)和粘土矿物的类型不同有关。

### 参 考 文 献

1. 于天仁, 季国亮, 丁昌璞等著. 可变电电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996. 9~24, 39~46, 70~85, 135~165
2. Theng B K G. ed. Soils With Variable Charge. Lower Hult : New Zealand Society of Soil Science, 1980
3. Zhang H, Zhang X N. Effect of specific adsorption of ions on electrokinetic properties of variable charge soils. Pedosphere, 1991, 1(1): 45~50
4. Zhang H, Zhang X N. Contribution of iron and aluminum oxides to electrokinetic characteristics of variable charge soils in relation to surface charge . Pedosphere, 1992 , 2(1): 31~42
5. 于天仁等编著. 土壤的电化学性质及其研究法(修订本). 北京: 科学出版社, 1976.49~93
6. Hunter R J. Zeta Potential in Colloid Science. London: Academic Press, 1981. 59~121
7. 李成保, 季国亮. 用电导频散法研究  $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$  和  $Ba^{2+}$  离子与土壤的相互作用. 见: 黄昌勇等主编. 土壤化学研究与应用. 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 105~108

# STUDIES ON ELECTROKINETIC PROPERTIES OF CONSTANT CHARGE SOILS AND VARIABLE CHARGE SOILS I. EFFECT OF CATION ADSORPTION AND pH

Li Cheng-bao Ji Guo-liang

(Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008)

## Summary

In this work, the effect of cation adsorption and pH on the electrokinetic properties of constant charge soils and variable charge soils were studied. A laterite was used as a representative variable charge soil and yellow brown earth, brown earth, dark brown earth and black soil were used as representative constant charge soils.

The results showed that the zeta potential of laterite in different electrolyte solutions changed to negative in sign from positive in sign with the increase in pH and an isoelectric point (IEP) occurred on all the zeta potential - pH curves. When the pH value was higher than 5, the zeta potential of laterite in different electrolytes was of the order  $MnCl_2 > ZnCl_2 > CaCl_2 > NaCl$ . On the other hand, all the zeta potential of constant charge soils, *i.e.*, yellow brown earth, brown earth, dark brown earth and black soil, in different electrolyte solutions were always negative in sign and no IEP occurred on zeta potential—pH curves. The shape of zeta potential—pH curves varied with soil type, electrolyte kind and pH. Cation adsorption caused the zeta potential of clay particles to change towards positive potential direction. The contribution,  $\Delta\zeta$ , of cation specific adsorption to zeta potential of different soils were of the orders:  $K^+ < Zn^{2+} < Ca^{2+} < Cu^{2+} < Mn^{2+}$  for laterite, and  $Ca^{2+} < K^+ < Mn^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$  for yellow brown earth and black soil.

**Key words** Cation adsorption, pH, Electrokinetic properties, Constant charge soil, Variable charge soil