

# 我国几种地带性土壤无机胶体的 表面电荷特性\*

吴金明 刘永红 李学垣 凌婉婷 董元彦

(华中农业大学, 武汉 430070)

**摘 要** 研究了用返滴定法测定我国七个不同地带土壤无机胶体的表面电荷特性。结果表明: (1) 返滴定法测定的供试土壤无机胶体可变电荷量随纬度升高而逐渐上升。这主要与供试土壤粘土矿物、铁铝氧化物组成及含量有关。一般来说, 土壤层状硅酸盐粘土含量越多, 永久负电荷量和其可变负电荷量越大; 铁铝氧化物含量越高, 可变负电荷量越低。(2) 七个地带性土壤无机胶体的  $Q_v$ -pH 曲线上在 pH5 左右有一峰值, 这可能与供试土壤胶体中铁铝氧化物的 ZPC 及供试土样层状硅酸盐的边面  $Si-OH$  基吸附  $H^+$  及  $Al-OH$  基离解  $H^+$  有关。

**关键词** 返滴定法, 表面电荷特性, 可变电荷, 土壤无机胶体, 地带性土壤

**中图分类号** S153.2

近代土壤科学的发展主要来自北欧、北美等温带地区土壤的研究。土壤所带的永久负电荷决定着这类土壤的表面化学性质, 而被称为恒电荷土壤。20 世纪 60 年代以后, 随着对热带、亚热带土壤研究的增多, 人们认识到这类土壤的表面电荷具有明显的可变性而被称为可变电荷土壤。可变电荷土壤含有大量的铁、铝氧化物, 粘土矿物以 1:1 型的高岭石为主。恒电荷土壤以 2:1 型的粘土矿物为主, 仅含少量铁、铝氧化物。实际上恒电荷土壤与可变电荷土壤都是永久电荷矿物和可变电荷矿物的混合体系, 其电荷性质较为复杂。关于土壤中的永久负电荷, 现在已有了较多的认识, 而对可变电荷产生的机理及其影响因素, 则还了解不多<sup>[1]</sup>。鉴于常用的盐滴定法和离子吸附法测定土壤表面电荷性质时, 测定的 pH 范围较窄<sup>[2]</sup>, 本文用返滴定法, 对我国几种地带性土壤无机胶体表面的可变电荷进行了探讨, 比较了恒电荷土壤与可变电荷土壤的可变电荷量随 pH 的变化, 为建立综合恒电荷土壤的特点和可变电荷土壤的特点而成为较全面的土壤化学体系的建立和土壤管理、施肥、污染防治和利用改良提供资料。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

供试土样的基本性质与无机胶体的氧化铁含量与粘粒矿物组成分别列于表 1 和表 2。

\* 国家自然科学基金重点资助项目 (No. 49831005)

收稿日期: 2000-12-01; 收到修改稿日期: 2001-09-18

表1 供试土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of soil samples

样号 Sample No.	土壤类型 Soil type	采样地 Location	纬度 Latitude	层次 Depth (cm)	质地 Texture	氧化铁	有机质	pH		CEC
						Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	O M (g kg <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O	KCl	(cmol kg <sup>-1</sup> )
1	砖红壤	广东徐闻	20.5°N	80~130	粘土		7.0	5.15	5.66	7.15
2	赤红壤	广州石牌	23°N	120~155	粘土	48.9	4.2	4.71	4.37	6.05
3	红壤	江西进贤	28.4°N	50~120	壤粘土	51.1	4.4	4.80	4.37	8.91
4	黄棕壤	南京	32°N	50~100	粉沙粘壤土	16.9	5.4	6.46	4.83	16.61
5	棕壤	山东威海	37.6°N	40~70	粘壤土	24.0	7.0	6.40	5.01	14.41
6	暗棕壤	黑龙江 带岭林场	47°N	50~70	粘壤土	10.3	10.2	5.14	3.78	15.84
7	黑土	哈尔滨 哈森公园	45.6°N	80~100	粘壤土	11.4	13.6	6.86	5.58	24.97

表2 供试土壤无机胶体的氧化铁含量与粘土矿物组成

Table 2 Content of Fe oxide and clay mineral association of inorganic colloid of the test soil

样号 Sample No.	非晶形氧化铁	游离氧化铁	晶形氧化铁	粘土矿物的约略含量 Clay mineral association (%)
	Noncrystalline Fe oxides (g kg <sup>-1</sup> )	Free Fe oxides (g kg <sup>-1</sup> )	Crystalline Fe oxides (g kg <sup>-1</sup> )	
1	2.0	64.4	62.4	Kao(95), Gib(5)
2	1.5	35.8	34.3	Kao(85), 1.4HIM(10), Gib(5)
3	3.4	42.1	38.7	Kao(45), 1.4HIM(15), HM(40)
4	6.4	48.8	42.4	Kao(20), HM(45), Ver(35)
5	4.0	27.0	23.0	Kao(35), HM(35), Ver(30)
6	5.0	14.3	9.3	Kao(15), HM(45), Ver(40)
7	3.4	12.0	8.6	Kao(5), HM(40), Ver(30), Mont(25)

注: Kao: 高岭石 (Kaolinite), HM: 水云母 (Hydromica), Ver: 蛭石 (Vermiculite), 1.4HIM: 1.4nm 过渡矿物 (1.4nm intergrade mineral), Gib: 三水铝石 (Gibbsite), Mont: 蒙脱石 (Montmorillonite)。

## 1.2 测定方法

土样过 60 目筛, 基本性质与无机胶体的氧化铁含量与粘粒矿物组成的测定方法均用常规法<sup>[3-5]</sup>。

1.2.1 土壤无机胶体的制备 将除去植物根系和碎石的土样, 在去离子水中浸泡 24h, 用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 除去土样中的有机质。对石灰性土样, 用 pH5.0 的醋酸-醋酸钠溶液洗去钙盐, 再调节土壤悬液的 pH 值为 6.0~6.5; 对酸性、中性土壤, 用 0.5mol L<sup>-1</sup> NaOH 溶液, 调节土壤悬液 pH 为 7~8。最后将以上处理过的土样用超声波分散, 过 0.045mm 筛, 用沉降法提取胶体样, 将样品制成 Ca<sup>2+</sup> 质胶体。

1.2.2 土壤无机胶体可变电荷量的测定 返滴定法<sup>[6]</sup> (1) 土壤无机胶体样的滴定。称取 1.00g 待测土壤无机胶体样于 100ml 烧杯中, 在烧杯中加入 50ml 0.01mol L<sup>-1</sup> Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液, 将其放置于磁力搅拌器上, 搅拌至悬浮液的 pH 值达到恒定。向悬浮液中滴加 0.1mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>, 每加 0.1ml 就平衡 2min, 一直加到悬浮液的 pH 值为 3。这时, 将待测悬浮液平衡 2min 后, 再滴加 0.005mol L<sup>-1</sup> Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液, 进行滴定, 滴定速率为 1ml min<sup>-1</sup>。记录相应悬浮液的 pH 值, 将悬浮液从 pH=3, 滴定至悬浮液的 pH=10。(2) 土壤无机胶体样参比液的滴定。在进行土壤无机胶体样滴定的同时, 进行参比溶液的返滴定法测定。称取 1.00g 与上述同样的土壤无机胶体于已知质量的 100ml 离心管中, 按上述样品测定法, 将参比液调至 pH=3。然后, 将其离心至液体澄清, 过滤、称重, 再把滤液转移至 100ml 烧杯中。搅拌滤液, 平衡

10min, 以下步骤均按上述样品滴定方法进行。(3) 土壤无机胶体表面可变电荷量的求得。根据实验(1)与(2)分别求得土壤无机胶体样的表面的电荷( $Q_{\text{样}}$ )为  $N_{\text{碱}} V_{\text{样}}/W_{\text{样}}$ , 土壤无机胶体参比的表面电荷( $Q_{\text{参}}$ )为  $N_{\text{碱}} V_{\text{参}}/W_{\text{样}}(V_{\text{初}}/V_{\text{悬}})$ , 求得与 pH 相关的表面可变负电荷量为:  $Q_{\text{表面}} = Q_{\text{样}} - Q_{\text{参}}$ 。

$Q_{\text{样}}$ : 土壤无机胶体样的表面的电荷

$Q_{\text{参}}$ : 土壤无机胶体参比的表面电荷

$N_{\text{碱}}$ : 滴定液的物质的量浓度( $\text{mol L}^{-1}$ )

$V_{\text{样}}$ : 滴定土壤无机胶体样的碱液的体积(ml)

$W_{\text{样}}$ : 土壤无机胶体样的质量(g)

$V_{\text{参}}$ : 滴定土壤无机胶体参比的碱液的体积(ml)

$V_{\text{初}}$ : 滴定前溶液的体积(ml)

$V_{\text{悬}}$ : 滴定后悬液离心后溶液的体积(ml)

$Q_{\text{表面}}$ : 土壤无机胶体表面可变电荷量( $\text{cmol kg}^{-1}$ )

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤无机胶体表面可变负电荷

土壤无机胶体表面电荷  $Q_{\text{表面}}$  等于用土壤悬浮液测得的  $Q_{\text{样}}$  与用离心液测得的  $Q_{\text{参}}$  之差值。

图 1 为  $Q_{\text{样}} \sim \text{pH}$  的关系, 从中可看出用土壤胶体悬液测定时, 在 pH3~4.5 左右, 由于体系处于酸性条件,  $Q_{\text{样}} \sim \text{pH}$  曲线的斜率较大,  $dQ_{\text{样}}/d\text{pH} = 3.86 \sim 12.21$ 。说明在 pH4.5 以下, 随 pH 值升高, 土壤胶体样品的表面电荷量  $Q_{\text{样}}$  增加很快。在 pH4.5 附近各土壤胶体的  $Q_{\text{样}} \sim \text{pH}$  曲线出现拐点, 曲线斜率减小,  $dQ_{\text{样}}/d\text{pH} = 1.83 \sim 2.85$ , 说明在 pH4.5 以上, 随 pH 值升高,  $Q_{\text{样}}$  增加较缓慢。从图 1 还可以看出, 从北到南不同地带性土壤的  $Q_{\text{样}}$  值依次减小, 呈规律性分布。

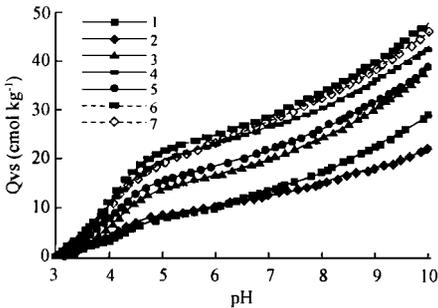


图 1 供试地带性土壤无机胶体样品  $Q_{\text{样}}$  随 pH 之变化曲线

Fig. 1  $Q_{\text{vs}} \sim \text{pH}$  curves of inorganic colloids of the zonal soil tested

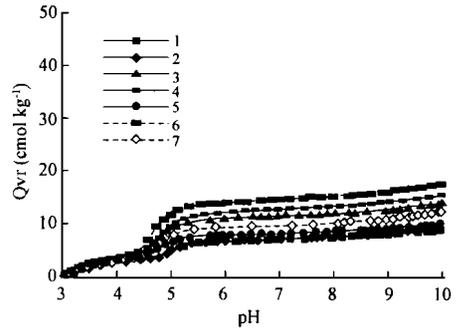


图 2 供试地带性土壤无机胶体参比液  $Q_{\text{参}}$  随 pH 之变化曲线

Fig. 2  $Q_{\text{vr}} \sim \text{pH}$  curves of inorganic colloids of the zonal soil tested

图 2 为  $Q_{\text{参}} \sim \text{pH}$  关系, 从中可看出, 用土壤胶体的离心液测定时,  $Q_{\text{参}}$  的变化与图 1 所示的  $Q_{\text{样}}$  变化大体相似, 在  $\text{pH} < 4.5$  时,  $dQ_{\text{参}}/d\text{pH} = 1.83 \sim 1.92$ , 在  $\text{pH} > 5$  以上,  $dQ_{\text{参}}/d\text{pH} = 0.69 \sim 0.82$ 。由于体系中没有固相组分,  $Q_{\text{参}}$  的数值比图 1 中  $Q_{\text{样}}$  的数值小的多。值得注意的是图 2 中各曲线在  $\text{pH} 4.5 \sim 5$  均有一 pH 值较稳定的突跃, 突跃值约为  $2 \sim 8 \text{cmol kg}^{-1}$ ,  $dQ_{\text{参}}/d\text{pH} = 8.3 \sim 12.12$ 。这是由于在酸性条件下 ( $\text{pH} = 3$ ) 土壤胶体中铁、铝等各种

缓冲体系中的物质均以酸的形式存在,离心时与固相分离留在离心液内。返滴定过程中这些缓冲体系在 pH4.5 左右开发挥作用,致使碱的消耗量剧增。而在土壤无机胶体的悬液中,这些缓冲体系与固相组分混在一起,返滴定时随 pH 升高,铁、铝等组分逐渐水解,并沉淀,吸附在固相表面,缓冲能力较弱,故在图 1 中没有类似的突跃。

图 3 是  $Q_{\text{表面}} \sim \text{pH}$  关系,由各样品在图 1 中的曲线与图 2 中的曲线相减得(参见图 4)。由于图 1 中各曲线在 pH4.5 以下斜率减小,而图 2 中各曲线在 pH4.5~5 有一定突跃,故二者的差值在图 3 上反映出来就成了各曲线在 pH5 附近出现一“峰”。这是用返滴定法测定  $Q_{\text{表面}}$  的计算结果,是土壤胶体悬浮与离心液在组成、性质诸方面的差异造成的,并不是 pH5~5.5 在范围内出现 pH 值高,  $Q_{\text{表面}}$  反而降低的“反常”现象。

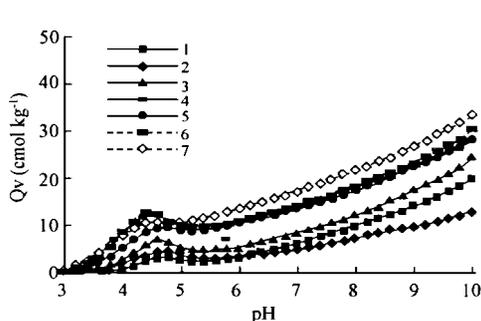


图 3 供试地带性土壤无机胶体表面负电荷量  $Q_{\text{表面}}$  随 pH 之变化曲线

Fig. 3  $Q_v \sim \text{pH}$  curves of inorganic colloids of the zonal soil tested

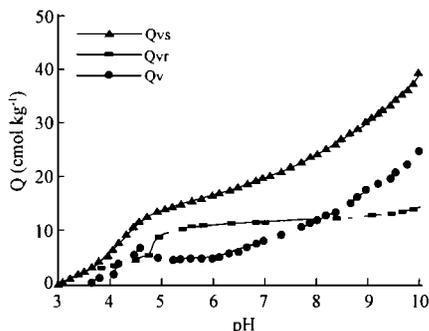


图 4 供试一土壤无机胶体  $Q_{\text{表面}}$ ,  $Q_{\text{样}}$ ,  $Q_{\text{参}}$  随 pH 之变化曲线

Fig. 4  $Q_v$ ,  $Q_{vs}$ ,  $Q_{vr} \sim \text{pH}$  curves of inorganic colloids of the zonal soil tested

## 2.2 供试土壤无机胶体表面电荷量在 pH3~6 范围内的变化

由图 3 可见,供试土壤无机胶体表面可变电荷量在体系 pH3 至 10 左右随 pH 升高而增多,并于 pH4.9 至 5.3 出现相对峰值,而这个峰值所示的可变电荷量与其对应的 pH 值因土壤类型的不同而有差异。黑土、暗棕壤、棕壤、黄棕壤、红壤、赤红壤、砖红壤分别约为: 12.51, 11.93, 9.72, 8.26, 7.52, 4.32 和 5.72  $\text{cmol kg}^{-1}$ , 它们各自所对应的 pH 值依次为: 5.05, 4.90, 4.95, 5.10, 5.05, 5.20 和 5.20。由南到北,随着纬度的降低,土壤无机胶体表面可变负电荷量在减小,其所对应的 pH 值在增加。这些不同是由于其粘粒矿物、粘粒氧化物组成与含量不同所引起的,与由北向南土壤中的 2:1 型矿物(尤其是蒙脱石与蛭石类矿物)含量减小,1:1 型高岭石含量增加;土壤粘粒中氧化铁(尤其是赤铁矿的含量由无到有、到为主)的含量增加有着密切的关系。众所周知,三水铝石和层状硅酸盐矿物边面上产生可变电荷的  $\text{Al}^+\text{OH}$ ,  $\text{Si}^+\text{OH}$  的 ZPC 分别为:  $\text{pH}5.0 \pm 0.3$ , 8.0 和 2.0, 而粘粒氧化铁中的赤铁矿、磁铁矿、针铁矿、非晶形氧化铁的 ZPC 分别为:  $6.3 \pm 0.2$ ,  $6.5 \pm 0.2$ , 3.2 和  $8.4 \pm 0.2$  [7-15]。在峰值附近,对供试土壤无机胶体产生可变电荷的分别是:  $\text{Si}^+\text{OH}$ , 三水铝石和针铁矿,而其他组分则基本表现为正电荷。高纬度的土壤产生可变电荷的  $\text{Si}^+\text{OH}$  主要来自 2:1 型矿物,低纬度的土壤产生可变电荷的  $\text{Si}^+\text{OH}$  主要来自 1:1 型矿物,前者比后者的量大,且后者的  $\text{Al}^+\text{OH}$  量和铁、铝氧化物的量比前者的大,所以高纬度土壤的可变电

荷量比低纬度土壤的高,前者峰值的 pH 值必然比后者的低。至于黄棕壤相应的数值比山东棕壤的略低,而 pH5 时的可变电荷量比山东棕壤的高,这与黄棕壤含有较多的针铁矿有关,而赤红壤相应的数值比砖红壤的略低, pH5 时的可变电荷量比砖红壤的低,这与赤红壤含 2:1 型矿物比砖红壤多,氧化铁则反之有关。

### 2.3 供试土壤无机胶体的可变电荷量与 pH 的关系

从供试七个土类土壤无机胶体的可变电荷量与 pH 的关系可以看出,尽管七个土类所处的纬度带彼此不同,土壤的粘土矿物、粘粒氧化物组成和基本性质差异明显,但它们的可变电荷量与 pH 的关系曲线大体上相类似。在 pH3 至 pH10 范围内可变电荷量基本上是随 pH 升高而增大的,但比同类型土壤无机胶体在 pH4、pH5、pH7、pH8 和 pH10 时各自的可变电荷量不一样,以及在 pH3 至 pH10 时可变电荷量的增量虽然基本上都是由北向南而增大,但从 pH4 至 pH5, pH5 至 pH7, pH7 至 pH8, pH8 至 pH10 不同土壤无机胶体可变电荷量增大的幅度也互不一样(表 3)。也与它们各自所含的粘土矿物和粘粒氧化物种类和数量不同及其相应的 ZPC 不同密切有关系。

表 3 供试土壤无机胶体表面可变负电荷量

Table 3 Variable negative surface charge of inorganic colloids of the test soil

样号 Sample No.	$Q_v$ pH4	$Q_v$ pH5	$Q_v$ pH <sub>拐点</sub>	$Q_v$ pH7	$Q_v$ pH8	$Q_v$ pH10	$\Delta Q_v$ pH3~10	$\Delta Q_v$ pH4~5	$\Delta Q_v$ pH5~7	$\Delta Q_v$ pH7~8	$\Delta Q_v$ pH8~10
							cmol kg <sup>-1</sup>				
1	1.94	5.52	5.72	9.34	12.60	21.84	21.82	3.58	2.82	3.26	9.24
2	1.18	4.11	4.32	5.89	8.13	13.44	13.40	2.93	1.78	2.24	5.31
3	2.18	7.52	7.52	7.88	10.64	20.20	20.09	5.34	0.36	2.76	9.56
4	2.96	9.70	9.72	13.06	16.62	25.84	25.70	6.96	3.36	3.56	9.22
5	2.26	8.18	8.26	10.94	11.81	23.60	23.53	5.92	2.76	1.87	11.79
6	4.06	12.00	11.93	12.62	16.17	26.32	25.82	7.94	0.62	3.55	10.15
7	5.20	12.32	12.51	16.34	19.66	30.80	30.75	7.12	4.02	3.32	11.14

不同 pH 范围内,由于 H<sup>+</sup> 离子离解导致可变电荷量增加的物质组成不同,从 pH3 起,随着 pH 的增加,供试土壤胶体由 Si-OH 中 H<sup>+</sup> 离子离解产生的可变电荷量一直在增加。此外, pH3 增加到 pH4 时,可变电荷量的增加很大程度上来自针铁矿 OH 中 H<sup>+</sup> 离子离解;而 pH4 增加至 pH5 时还可能主要是由三水铝石 OH 中 H<sup>+</sup> 离子离解引起的; pH5 至 pH7 时,则主要与赤铁矿、磁铁矿 OH 中 H<sup>+</sup> 离子离解有关; pH8 至 pH10 时,除上述各组分中 H<sup>+</sup> 离子的离解在起作用外, Al-OH 中 H<sup>+</sup> 离子离解发挥了重要作用。当然,当体系的 pH 超过土壤无机胶体层状硅酸盐矿物边面 Si-OH 和氧化物表面的 OH 中 H<sup>+</sup> 离子离解所需的 pH 值以后,即高于其 ZPC 之后,由 Si-OH 中 H<sup>+</sup> 离子离解产生的 Si-O<sup>-</sup> 所引起的 pH 值上升,也是导致土壤无机胶体可变电荷量随之增大的原因之一。

### 2.4 返滴定法应用于土壤无机胶体电荷的测量中的优点与不足

根据实验可知,返滴定法测定土壤胶体表面电荷时,其特点是操作简洁,能较直观地反映其表面电荷 Q 与 pH 之间的关系。但是该方法是以没有水解或沉淀为假设前提条件,实际测定中由于水解或沉淀不可避免地发生,致使结果有一定的误差,这种误差因土壤胶体的种类而异。单一土壤胶体多次平行测定的结果表明,我们所选的平衡时间较适

宜,对结果无多大影响。根据不同 pH 值条件下 Al、Fe 的存在形式及实验结果,在 pH3~ 4 和 pH5~ 8 之间较符合实际情况,在 pH4~ 5 和 pH8 以上时误差较大,对于受溶液 pH 值影响较小的体系用本法能得到较好的结果。

### 参 考 文 献

1. 于天仁,季国亮,丁昌璞等著. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996. 1~ 8
2. Marcane-Martinez E, McBride M B. Comparison of the titration and ion adsorption methods for surface charge measurement in oxisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1989,53: 1040~ 1045
3. 中国科学院南京土壤研究所主编. 土壤理化分析. 上海: 上海科技出版社, 1978
4. 熊毅等. 土壤胶体, 土壤胶体研究法. 北京: 科学出版社, 1985
5. 李学垣等著. 土壤化学及实验指导. 北京: 中国农业出版社, 1997, 229~ 231
6. Martin Ququette, William Hendershot. Soil surface charge evaluation by back-titration: I. Theory and method development. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1993, 57: 1222~ 1228
7. Parks G A, De Bruyn P L. The zero point of charge of oxide. *J. Phys. Chem.*, 1962, 66: 967~ 972
8. Parks G A. The isoelectric points of solid, oxides solid hydroxides and aqueous hydrous complex systems, *Chem. Rev.*, 1965, 65: 177~ 198
9. Alkinson R J, Posner A M, Quirk J P. Adsorption of potential determining ions at the ferric oxide aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.*, 1967, 71: 550
10. Cabrera F, Madrid L, Dearambarri P. Adsorption of phosphate by various oxides theoretical treatment of the adsorption envelope. *J. Soil. Sci.*, 1977, 28: 306~ 313
11. Hingston F J, Alkinson R J, Posner A M, Quirk J P. Specific adsorption of anions. *Nature*, 1967, 215: 1459~ 1461
12. Kinniburgh D G, Syers J K, Jackson M L. Specific adsorption of trace amounts of Ca and Sr by hydrous oxides of iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1975, 39: 464~ 470
13. Murray J W. The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. *J. Colloid Interface Sci.*, 1974, 46: 357~ 371
14. Schindler P W, Stumm W. The surface chemistry of oxides, hydroxides and oxide minerals. In: Stumm W. ed. *Aquatic Surface Chemistry*. New York: Wiley, 1987
15. 熊毅等. 土壤胶体, 土壤胶体的性质. 北京: 科学出版社, 1990. 28~ 48

## SURFACE CHARGE CHARACTERISTICS OF SOIL COLLOIDS IN CHINA

Wu Jin-ming   Liu Yong-hong   Li Xue-yuan   Ling Wan-ting   Dong Yuan-yan

(Huazhong Agriculture University, Wuhan 430070)

### Summary

Surface charge characteristics of inorganic colloids in soils distributed in different latitudes of China were studied by back-titration method. Results showed that: (1) From south to north, variable surface charge increases with the latitude, which is mainly related to content and composition of soil clay minerals and Fe and Al oxides in the soils. Generally speaking, the higher the content of silicate salt clay in the soil, the higher the permanent negative charge and variable negative charge. The higher the contents of Fe and Al oxides, the lower variable negative charge. (2) There exists a peak around pH5 on every  $Q_v$ -pH curve of inorganic soil colloids from 7 different zonal soils. Maybe it is a result of  $H^+$  absorption by  $Si-OH$  and  $H^+$  dissociation from  $Al-OH$  on the lateral of layer silicates at different pH values. It is possibly related with ZPC of Fe and Al oxides.

**Key words**      Back-titration method, Surface charge characteristics, Charge, Inorganic soil colloids