

土壤胶体中氧化物表面性质的初步研究

汤丽雅 陈家坊

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

我们以蒙脱石为对照,测定了以水合氧化物型表面为主的试样四个方面的表面性质:电荷零点(ZPC)、滴定曲线、羟基释放量及不同pH条件下对 NH_4^+ 和 Cl^- 的吸附。结果表明,在pH 4—9范围内,氧化物型表面提供可变正电荷1—8 meq/100 g,提供可变负电荷3—15 meq/100 g;三氧化物使土壤的ZPC升高,而永久负电荷和有机质使土壤的ZPC降低。作为粘土酸,氧化物表面的酸性较弱,其表面质子逐步解离,使滴定曲线不出现突跃。氧化物表面的羟基和水合基密度很高,增加了土壤对离子的专性吸附能力。土壤中常见的氧化物型表面主要来自Fe、Al氧化物及非晶质矿物,就它们的化学式而言,主要有 Si—OH 、 Fe—OH 及 Al—OH ,它们可存在于同一土壤中,在土壤常见的pH范围内,具有低ZPC的 Si—OH 亚表面提供可变负电荷,具有高ZPC的 Fe—OH 和 Al—OH 亚表面提供可变正电荷。

土壤胶体的表面一般分为两类,一类是硅氧烷表面(也称为永久电荷表面),主要是指层状硅酸盐矿物的晶层间表面;另一类是水合氧化物型表面(也称为可变电荷表面),它统指具有活性 M—OH 基团的表面,包括土壤胶体中铁、铝、锰、硅的氧化物及其水合物、水铝英石等非层状硅酸盐以及层状矿物的边面^[1]。这两类表面在表面性质和界面化学行为上具有明显的差异,对于富含三氧化物的热带、亚热带土壤或富含水铝英石的火山灰土壤,氧化物型表面的特性及其功能包括对重金属离子和多价含氧酸根的专性吸附,显得尤其重要。

为了初步研究土壤胶体中氧化物型表面的特性,我们选用以水合氧化物型表面为主的试样,以硅氧烷表面为主的蒙脱石作对照,研究了试样的四种表面性质,以探讨氧化物表面的共性及活性基团的个性。

一、材料和方法

(一) 供试样品

6个试样:其中人工合成针铁矿、火山灰土、砖红壤、去铁砖红壤及高岭石等5个试样以水合氧化物型表面为主;蒙脱石则以硅氧烷表面为主。砖红壤和火山灰土用超声波分散,用沉降法提取小于1微米的胶体,并用 H_2O_2 去除有机质;高岭石和蒙脱石为自然风干矿物,未作任何处理;去铁砖红壤系用上述方法提取的砖红壤胶体用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠(DCB)还原法去除游离氧化铁后制成;针铁矿用0.15 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液加2.5 N NaOH 至pH 11—12沉淀而成,悬液在60℃下老化24小时后用蒸馏水渗析至无 NO_3^- 离子^[6]。所有样品均风干过60目筛。试样的基本性质见表1。

表 1 试样的表面性质
Table 1 Basic properties of samples

试样 Sample	采样地点 Sampling locality	主要矿物组成 Main mineralogical composition	pH (H ₂ O)	有机质(%) Organic matter	游离氧化铁 (Fe ₂ O ₃ %) Free iron oxide
蒙脱石 (Mt)	辽宁黑山	蒙脱石	7.22		0.06
高岭石 (Kl)	苏州阳山	高岭石	5.91		0.15
砖红壤 (L)	广东徐闻	高岭石、三水铝石、氧化铁	5.21	0.88	13.2
去铁砖红壤 (L-Fe)			6.70	0.55	0.19
火山灰土 (V)	云南腾冲	水铝英石	5.98	4.18	10.4
针铁矿 (G)	人工合成	针铁矿	7.03		74.6

(二) 试验方法

1. 电荷零点 (ZPC): 根据 Van Raij (1972) 的方法^[20], 除针铁矿外, 其余试样预先用 0.05 N HCl 淋洗制成 H-Al 质试样, 用系列平衡法测定各试样在 0.1, 0.01, 0.001 N 三种浓度的 NaCl 介质中的电位滴定曲线, 将曲线的交点定为试样的电荷零点。

2. 滴定曲线: 称取一定量的 H-Al 质试样若干份加入不同量的 NaOH 溶液和无离子水至恒定体积, 平衡后测定悬液的 pH 值, 用所加的 NaOH 量对 pH 作图就得到试样的滴定曲线。

3. 羟基释放量和氟离子吸附量: 一定量的 Na-质土样和针铁矿, 加入中性 N NaF 溶液 50 毫升, 室温下振荡 2 小时, 取一定量的离心液加过量 HCl, 然后用 NaOH 回滴至中性, 同时作空白滴定, 从所消耗的 NaOH 量之差计算样品的羟基释放量。

上述离心管中的沉淀用 0.1 N KNO₃ 洗去游离氟离子, 然后加 20 毫升 0.05 N HNO₃, 振荡半小时, 接着再加 20 毫升 0.1 N KOH 振荡半小时后离心, 用氟离子选择性电极测定离心液中氟离子量, 同时进行空白试验, 最后计算为 F⁻ 离子吸附量, 从中减去羟基释放量, 即可计算为释放的水合基 (—OH₂) 量。

4. 对 NH₄⁺ 和 Cl⁻ 离子的吸附: 在一定量的 Ca 质土样中加入 100 毫升不同 pH 的 0.01 N NH₄Cl 溶液, 室温下振荡 3 小时, 放置过夜, 离心后测定清液的 pH、NH₄⁺ 和 Cl⁻ 含量。用差减法求得试样对离子的吸附量。

二、结果与讨论

(一) 电荷零点 (ZPC)

从图 1 中各电位滴定曲线可看到, 在一定的电解质浓度下, 正电荷 (H⁺ 吸附量) 随 pH 的下降而增加, 负电荷 (OH⁻ 吸附量) 随 pH 的下降而减少; 在 pH 值一定时, 正、负电荷均随电解质浓度的增加而增加, 这显示了氧化物型表面的共性, 即表面电荷的可变性。

图 1 所示, 针铁矿的 ZPC 为 8.0, 与文献报道的结果基本相符^[4, 2]。针铁矿和砖红壤胶体的 ZPC 与滴定零点 ZPT [即图中 H⁺ 与 OH⁻ 吸附量之差 ($\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}$) 为零时的 pH 值] 基本重合, 而去铁砖红壤、高岭石、火山灰土三个试样的 ZPC 都低于 ZPT, Van Raij (1972)^[20] 把这段位移归因于永久负电荷。ZPC 是表面电荷为零时体系的 pH 值, 氧化物表面通过吸附 H⁺ 或 OH⁻ 而改变表面电荷:

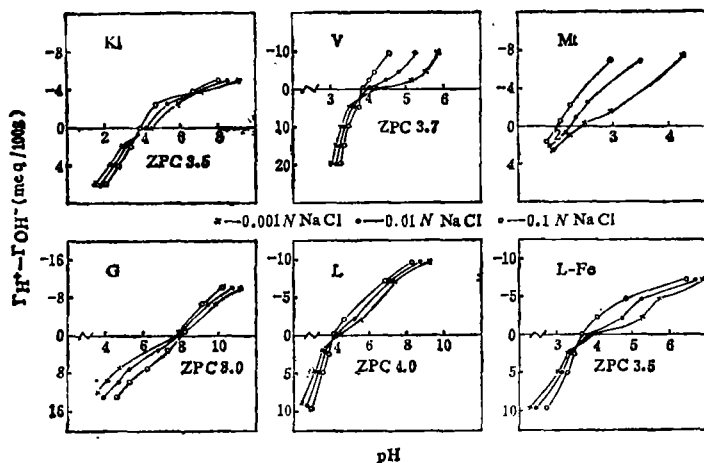
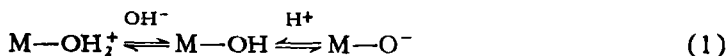


图1 试样的电位滴定曲线

Fig. 1 Potentiometric titration curves of samples in 0.001N, 0.01N, 0.1N NaCl solutions



当体系对 H^+ 和 OH^- 吸附量相等时,表面就不带电荷。因此,若试样单纯由氧化物表面构成,其 ZPC 与 ZPT 值应该相等,而有永久负电荷表面存在时,体系就必须吸附更多的 H^+ 来中和负电荷,使 ZPC 低于 ZPT 值。去铁砖红壤的 ZPC 值和位移值与高岭石相同,出现近 1.5 meq/100 g 的永久负电荷,说明氧化铁的去除释放了砖红壤中大部份永久负电荷点,使 ZPC 下降。与国外一些具有代表性的资料相比^[10,13],火山灰土的 ZPC

值偏低 (pH 3.7), 这与试样较高的有机质含量有关。另外,火山灰土的 ZPC 也落在 ZPT 的酸侧,表明存在少量永久负电荷,其可能的来源是水铝英石的结构空穴或铝原子对氧四面体中硅的同晶置换^[8,9]。蒙脱石则在所测 pH 范围内不显示电荷零点。

影响土壤 ZPC 的因素可以通过反应式 (1) 来阐述。如式 (1) 所示,要使体系 pH 达到 ZPC,带负电荷的表面就要吸附 H^+ ,带正电荷的表面则要吸附 OH^- 或解离质子。因此,若土壤中 2:1 型粘土矿物和有机质的含量增加时,就需要更多的 H^+ 离子来中和其负电荷,导致土壤胶体的 ZPC 下降,本文蒙脱石

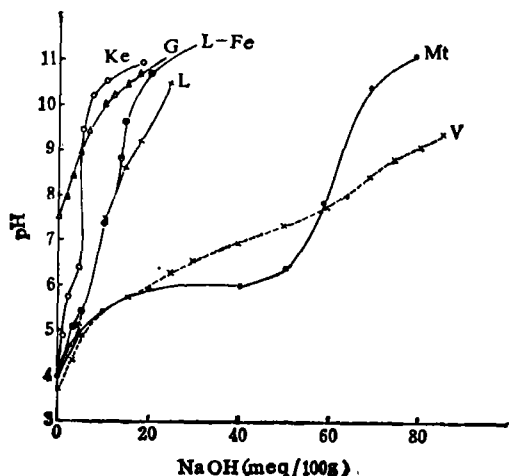


图2 H-Al 质试样的滴定曲线

Fig. 2 Potentiometric titration curves of H-Al samples

和火山灰土的 ZPC 很低就是例子。反之,土壤胶体中带正电荷的表面增加时,ZPC 就上升,本文中砖红壤去铁后 ZPC 明显下降。所以,土壤胶体电荷零点的高低既影响土壤的离子吸附特性,又在一定程度上反映了土壤的组成和成土环境。

(二) 滴定曲线

从图 2 可看到三个特点: (1) 蒙脱石和火山灰土壤胶体对碱具有很大的缓冲性, 这与这两个试样具有较高的负电荷和很大的比表面有关。(2) 仅蒙脱石的滴定曲线在 pH6 左右显示一个较强的缓冲范围, 而其它试样的曲线转折点都不明显。Kapoor 等 (1983)^[44] 认为一个新鲜的 H 质土壤胶体的滴定曲线存在 4 个不同的缓冲范围, 它们分别是交换性氢、交换性铝、基性铝及边面暴露的八面体 Al 或 Fe。其中, 前面 3 种缓冲体系都是由于试样中永久负电荷表面的吸附而产生的, 而水合氧化物表面只存在 $M-OH_2$ 或 $M-OH$ 基, 随着 NaOH 溶液的加入, 它们不断发生脱质子过程, 所以滴定曲线不出现明显的突跃。Coleman 和 Thomas (1964)^[7] 也观察到羟基铝或羟基铁与蒙脱石复合物的滴定曲线近似一条直线, 认为是羟基铝或铁掩盖了蒙脱石的永久负电荷点, 所以不存在交换性氢和铝。(3) 氧化物表面的缓冲 pH 都高于硅氧烷表面。如图 2 所示, 蒙脱石的缓冲范围集中在 pH 5.5—6.5 之间, 而其它试样在一个较高较宽的 pH 范围内均匀地消耗 NaOH。若将土壤胶体作为一种胶体酸, 可以从其 pK 值 (即中和一半酸基时的 pH 值) 来判断胶体的酸性强弱, 不难看出, 氧化物表面的酸性要比硅氧烷表面弱得多。

(三) 氟离子吸附和羟基释放

当 NaF 溶液与土壤作用时, 会释放出大量 OH^- 离子, 导致体系 pH 明显上升。羟基释放有三种可能的机理^[12,16,17]: (1) F^- 离子与表面羟基或水合基进行配位体交换, 发生 F^- 离子的专性吸附。(2) F^- 在胶体表面形成冰晶石而释放出大量羟基。(3) 土壤粘土矿物被 F^- 离子络合溶解, 生成 AlF_4^- 络离子而释放出 OH^- 离子。而配位体交换的速度较快, 根据何群等 (1984)^[13] 的结果, 把作用时间控制在 2 小时, 有可能把后二种反应抑制在最低限度。本实验中就采用 2 小时为作用时间, 所以可以认为本文的 OH^- 释放量主要是 F^- 与表面羟基和水合基进行配位体交换的结果, 而对矿物的破坏作用很弱。如表 2 所示, 以氧化物表面为主的试样的表面羟基和水合基含量都较高, 而且 OH^- 释放量与 F^- 吸附量呈明显正相关。

表 2 试样的 F^- 吸附量和 OH^- 释放量 (在 1 N NaF 溶液中)

Table 2 The F^- adsorbed and OH^- released of samples (in 1N NaF solution)

试样 Sample	pH		F^- 吸附量 (meq/100g) F^- adsorbed	OH^- 释放量 (meq/100g) OH^- released	-OH ₂ 量 (meq/100g) Amount of -OH ₂
	NaF 溶液 NaF solution	平衡溶液 Equilibrium solution			
蒙脱石	7.68	8.50	5.18	2.92	2.26
高岭石	7.68	9.40	21.9	3.95	17.9
砖红壤	7.68	10.37	20.7	13.9	6.80
去铁砖红壤	7.68	10.25	19.5	12.2	7.30
火山灰土	7.68	11.43	157	63.5	93.5
针铁矿	7.68	8.30	70.6	25.5	45.1

氧化物的表面羟基和水合基是产生可变电荷和专性吸附的活性基团, 火山灰土和针铁矿的羟基和水合基含量尤其高, 不难理解, 火山灰土壤和氧化铁含量高的土壤一般都具有很高的专性吸附能力和很大的缓冲容量。总之, 氧化物表面的羟基和水合基的数量及

其解离特性是阐述氧化物表面性质和功能的关键,值得进一步探讨。

(四) NH_4^+ 和 Cl^- 的吸附特性

从图 3 可以看到,所有试样对 NH_4^+ 离子的吸附量均随 pH 的升高而增加,反映了试样可变电荷的变化趋势。只是变化程度各有不同,我们将 NH_4^+ 离子吸附量(y)对体系的平衡 pH(x) 作直线回归(除蒙脱石外, r 均大于 0.85),直线的斜率(即方程的 b 值)反映了 pH 对不同试样可变电荷的影响程度,其次序为针铁矿 ($b = 10.50$) > 火山灰土 (8.33) > 砖红壤 (1.39) > 去铁砖红壤 (1.21) > 高岭 $\approx$ 蒙脱 (0.68)。砖红壤去除氧化铁后, b 值减小,说明氧化铁对土壤可变电荷的贡献。

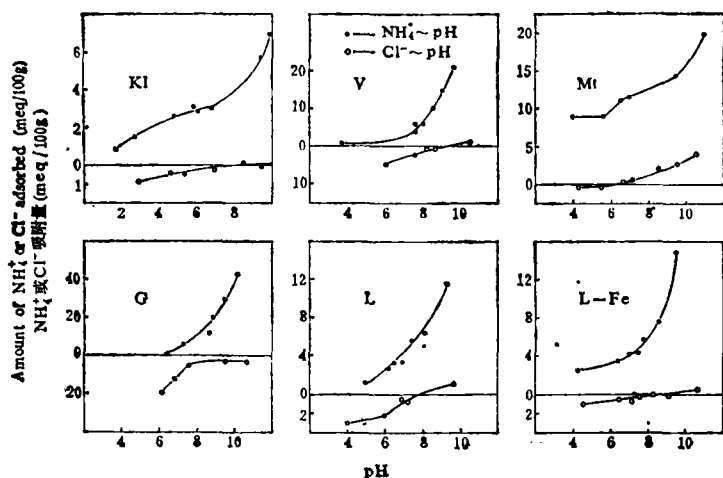


图 3 NH_4^+ 和 Cl^- 吸附量与 pH 的关系(在 0.01N NH_4Cl 溶液中)

Fig. 3 The relationship between amount of NH_4^+ , Cl^- adsorbed and pH (in 0.01 N NH_4Cl solution)

蒙脱石、高岭石和去铁砖红壤对 Cl^- 离子吸附不明显,而火山灰土和砖红壤胶体在一个较宽的 pH 范围内,同时对 NH_4^+ 和 Cl^- 离子发生正吸附, NH_4^+ 吸附量随 pH 的升高而增加, Cl^- 吸附量随 pH 的升高而减少,甚至产生少量负吸附。Theng 等 (1982)^[18] 和张效年等 (1979)^[17] 曾报道过类似现象,许多文献中将正、负离子吸附量相等时体系的 pH 值叫净电荷零点 (ZPNC) 或等离子点^[15,19]。

一个以水合氧化物表面为主的土壤胶体在一定 pH 条件下,同时吸附阳离子和阴离子,这是因为土壤胶体中同时存在两种 ZPC 不同的氧化物亚表面或基团。例如,火山灰土中的水铝英石,就同时含硅烷醇基 ($\text{Si}-\text{OH}$) 和铝醇基 ($\text{Al}-\text{OH}$),砖红壤胶体也同时含有层状矿物边缘的 $\text{Si}-\text{OH}$ 基、无定形 SiO_2 以及游离氧化铁、铝。因此,在一定的 pH 范围内,一类具有低 ZPC 的亚表面或表面基团带负电荷,从而吸附介质中的阳离子(如 NH_4^+),另一类具有高 ZPC 的表面或基团带正电荷,从而吸附阴离子 (Cl^-)。两类亚表面对各自反离子的吸附量均随 pH 而改变。所以在一定的 pH 条件下,整个混合体系对阳离子和阴离子的吸附量,决定于这两类亚表面的 ZPC 高低及它们在土壤胶体中所占的比例。高岭石是 1:1 型层状矿物,但其表面铝醇基 ($\text{Al}-\text{OH}$) 因在风化过程中吸附了硅酸根离子而失去了提供可变正电荷的功能^[11]。因此,高岭的可变电荷主要来源于边

面硅烷醇基 ($\text{Si}-\text{OH}$) 的可变负电荷。本文中高岭石和去铁砖红壤胶体的 Cl^- 吸附量甚微就是例证。

在热带、亚热带土壤及火山灰土壤中, 常见的氧化物就其化学式而言, 主要有 $\text{Si}-\text{OH}$ 、 $\text{Al}-\text{OH}$ 及 $\text{Fe}-\text{OH}$ 等亚表面或基团。在土壤常见 pH 范围内, $\text{Si}-\text{OH}$ 表面提供可变负电荷, $\text{Al}-\text{OH}$ 和 $\text{Fe}-\text{OH}$ 则提供可变正电荷。因此, 整个土壤体系的表面性质不仅与土壤中硅氧烷表面与氧化物型表面的组成比例有关, 还与氧化物中 $\text{Si}-\text{OH}$ 与 $\text{Al}-\text{OH}$ 或 $\text{Fe}-\text{OH}$ 这两类亚表面的比例和性质有关。

参 考 文 献

- [1] 张效年等, 1979: 土壤电化学性质的研究 III. 红壤对离子的吸附特性及其电荷性质的关系。土壤学报, 第 16 卷 2 期, 145—156 页。
- [2] 陈家坊, 1983: 氧化物。《土壤胶体》第一册(熊毅等编著), 科学出版社。
- [3] 何 群, 陈家坊, 1984: 土壤胶体表面羟基释放的初步研究。土壤学报, 第 21 卷 4 期, 401—409 页。
- [4] 邵宗臣, 陈家坊, 1984: 几种氧化铁的离子吸附特性研究。土壤学报, 第 21 卷 2 期, 153—162 页。
- [5] Astumian, R. D. et al., 1981: Proton adsorption-desorption kinetics on iron oxides in aqueous suspensions, using the pressure-jump method. J. Phys. Chem., 85: 3832—3835.
- [6] Atkinson, R. et al., 1967: Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. J. Phys. Chem., 71: 550—558.
- [7] Coleman, N. T. & Thomas, G. W., 1964: Buffer curves of acid clays as affected by the presence of ferric iron and aluminum. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 28: 187—190.
- [8] De villiers, J. M. & Jackson, M. L., 1967: Cation exchange capacity variation with pH in soil clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 31: 373—376.
- [9] Espinoza, W. et al., 1975: Charge characteristics and nitrate retention by two andepts from south-central Chile. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 39: 842—846.
- [10] Gonzales-batista, A. & Hernandez-morero, 1982: Influence of silica content on the surface charge characteristics of allophane clays. Clays & Clay Miner., 30: 103—110.
- [11] Greenland, D. J. & Mott, C. J. B., 1978: Surface of soil particals. in "The Chemistry of Soil Constituents" Ed. by Greenland, D. J. & Hayes, M. H. B. Pub. by John Wiley & Sons. Ltd.
- [12] Huang, P. M. & Jackson, M. L., 1965: Mechanism of reaction of neutral fluoride solution with layer silicates and oxides of soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 29: 661—665.
- [13] Iniguez, J. & Vol. R. M., 1982: Variable charge characteristics of Andosols from Nararre Spain. Soil Sci., 133: 390—396.
- [14] Kapoor, B. S. & Cheema, N., 1983: Inorganic pH-dependent charge components of cation exchange capacity of some acid soils. J. Indian Soc. Soil Sci., 31: 367—372.
- [15] Parker, J. C. et al., 1979: A critical evalution of the extension of zero point of charge (ZPC) theory to soil systems. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 43: 668—674.
- [16] Romo, I. R. & Roy, R., 1957: Studies of the substitution of OH by F^- in various hydroxylic minerals. Amer. Mineralogist, 42: 165—177.
- [17] Semmens, B. & Meggy, A. B., 1966: The reaction of Kaolinite with fluorides. J. Apply Chem., 16: 122—125.
- [18] Theng, B. K. et al., 1982: Surface properties of allophane, hallosite and imogolite. Clays & Clay Miner., 30: 143—149.
- [19] Uehara, G. & Gillman, G. P., 1980: Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: I. Theory. J. Soil Sci. Soc. Amer., 44: 250—252.
- [20] Van Raij, B. & Peech, M., 1972: Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36: 587—593.

STUDY ON THE PROPERTIES OF OXIDE SURFACES IN SOIL COLLOIDS

Tang Liya and Chen Jiafang

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

Summary

This paper presents the properties of oxide surfaces in soil colloids, including zero point of charge (ZPC), titration curves, amount of hydroxyl(OH) released, and adsorption of NH_4^+ and Cl^- under various pH.

The results showed that as compared with the properties of siloxane surface in montmorillonite, the oxide surfaces supplied larger amount of variable charge, the sesquioxide in soils increased the ZPC, but the permanent negative charge and organic matter decreased the ZPC of soils. As clay acids, the proton on oxide surfaces dissociated gradually, so the titration curves showed no inflexions. The density of hydroxy and hydrous group on oxide surfaces which responded to specific adsorption of ion were higher.

So far as the chemical formula is concerned, the oxide surfaces in soils are commonly Si-OH, Al-OH and Fe-OH. They can coexist in one kind of soil. The Si-OH sub-surfaces of oxide with low ZPC usually supply negative variable charge, the Al-OH and Fe-OH sub-surfaces with high ZPC supply positive variable charge.

1988 年 国际会议简报 (一)

会 议 名 称	开会时间	负责筹备的国家
1. 土壤调查资料应用	1988.2.	肯 尼 亚
2. 具有胀缩特性土壤的分类、管理和利用	1988.2.	印 度
3. 盐土的问题、性质和利用	1988.6.	南 斯 拉 夫
4. 第八届土壤微形态学会议	1988.7.	美国 Texas 州
5. 土-根界面养分动态	1988. 中	西 德
6. 土地质量与时间、空间	1988 底	荷 兰
7. 水稻土会议	1988或1989	泰 国

1988 年 国际会议简报 (二)

会 议 名 称	开会时间(年·月)	负责筹备的国家
1. 第七届国际无土栽培会议	1988.5.13—21	荷 兰
2. 第三届国际植物矿质营养遗传学讨论会	1988.6.19—23	西 德
3. 国际旱地耕作会议	1988.8.15—19	美 国
4. 第十届国际土壤动物讨论会	1988.8.	印 度
5. 第九届腐殖质和植物讨论会	1988.8.	捷克斯洛伐克