

# 土壤中水合氧化物型表面的化学区分

## I. 表面电荷\*

邵宗臣

(中国科学院南京土壤研究所)

### 摘 要

本文研究了氧化物对土壤、粘土和合成无定形铝硅酸盐的表面电荷的贡献。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。在所研究的样本中,氧化铁和氧化铝是带可变正电荷的亚表面,而氧化硅是带可变负电荷的亚表面。

在研究以水合氧化物型表面为主的红壤类土壤的电荷性质和离子吸附时,发现这类土壤在一较宽的 pH 范围内,表面具有两性性质。表现在对电解质(如  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 吸附时,可同时发生对  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子的吸附,  $\text{NH}_4^+$  离子的吸附随 pH 升高而增加,而  $\text{Cl}^-$  离子的吸附随 pH 下降而增加<sup>[1]</sup>。对水铝英石类土壤也有类似的发现<sup>[10,12]</sup>。这说明土壤同时存在着两种氧化物亚表面。一类亚表面其电荷零点(ZPC)较低,在通常的土壤 pH 范围内带可变负电荷。另一类亚表面其 ZPC 较高,带可变正电荷。本工作使用化学方法,通过土壤中常见的氧化物,即氧化铁、氧化铝和氧化硅对表面电荷的贡献,来研究水合氧化物型表面的区分。

## 一、样本制备和测定方法

使用三组样本。第一组为土壤。(1)红壤,采自江西进贤,由第四纪红土发育的底土。粘土矿物以高岭石为主,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。粘土矿物以高岭石、三水铝石和氧化铁为主。土样用连二亚硫酸钠还原法(DCB法)和2%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  碱溶法处理,分别去除游离氧化铁和部分无定形铝、硅<sup>[4]</sup>。第二组为粘土。使用苏州高岭土(K),并在其表面上分别沉淀无定形氧化铁(K-Fe)、氧化铝(K-Al)和氧化硅凝胶(K-Si)。方法如下,40克  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 40克  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 20克  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  分别溶于 250 毫升蒸馏水中,各加入 80 克过 60 孔筛的高岭土,悬液分别快速滴加 2.5 N NaOH 或 1 N HCl 到 pH 7。渗析,室温干燥。第三组为人工合成的无定形铝硅酸盐。样本有不同的硅铝比。使用相似于 Yuan (1980)<sup>[11]</sup> 的方法。在连续搅拌下,滴加  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液到  $\text{AlCl}_3$  溶液中。pH 保持在 7.0,必要时用 HCl 或 NaOH 调节。悬液老化半小时,渗析到无  $\text{Cl}^-$  离子,干燥。所有样本过 60 孔筛。样本的基本性质列于表 1 和表 2。

样本的电荷用 Schofield (1949) 方法<sup>[13]</sup>测定。游离氧化铁和无定形铝、硅分别用 DCB 法和 0.5 N NaOH 碱溶法提取,用比色法测定<sup>[4]</sup>。

\* 中国科学院科学基金资助的课题。本研究承蒙陈家坊教授提供宝贵意见,谨致谢意。

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 <sub>2</sub> O NKCl	有 机 质 Organic matter (%)	游 离 氧 化 铁 Free iron oxide Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	无 定 形 铝 Amorphous Al oxide Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	无 定 形 硅 Amorphous silica SiO <sub>2</sub> (%)
红壤 (R)					
未处理	5.24 4.18	0.70	4.37	3.31	1.98
DCB 处理			0.17		
2% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 处理				2.48	1.79
砖红壤 (L)					
未处理	5.18 4.76	0.98	10.91	6.56	2.68
DCB 处理			0.27		
2% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 处理				5.67	2.52
高岭土 (K)					
未处理 (K)	6.61 5.99		0.021	1.89	1.45
沉淀铁 (K-Fe)			9.40		
沉淀铝 (K-Al)				10.22	
沉淀硅 (K-Si)					4.90

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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>
A	17.50	49.17	33.33	4.77	0.21
B	28.64	43.59	27.77	2.58	0.39
C	34.37	37.86	27.77	1.67	0.54
D	36.57	32.67	30.76	1.52	0.66
E	41.15	24.36	34.49	1.00	1.00

## 二、结果与讨论

### (一) 氧化物对土壤表面电荷的贡献

红壤和砖红壤经 DCB 法和 2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 处理后, 去除了游离氧化铁和部分无定形氧化铝和氧化硅, 其表面电荷性质发生了明显的变化。

1. 对正电荷的影响 由图 1 和 2 发现, 红壤和砖红壤去铁后, 正电荷量明显减少。如 pH 3 时, 红壤和砖红壤被去除的正电荷量分别为 1.3 和 2.6 毫克当量/100 克土, 约去除 54% 左右。pH 8 时, 红壤的正电荷消失, 砖红壤去除约 0.8 毫克当量/100 克土, 约减少 57%。用 2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 处理后, 发现体系 pH 在土壤的 ZPC (红壤为 pH 3, 砖红壤为 pH 4)<sup>[2]</sup> 以下时, 样本的正电荷有所增加。红壤甚微, 而砖红壤约增加 2.2 毫克当量/100 克土 (在 pH 3 时), 这与掩盖正电荷表面的无定形氧化硅的去除有关。而 pH 在 ZPC 以上时, 处理后样本的正电荷则减少, 这是无定形氧化铝的去除所致。如在 pH 7 时, 砖红

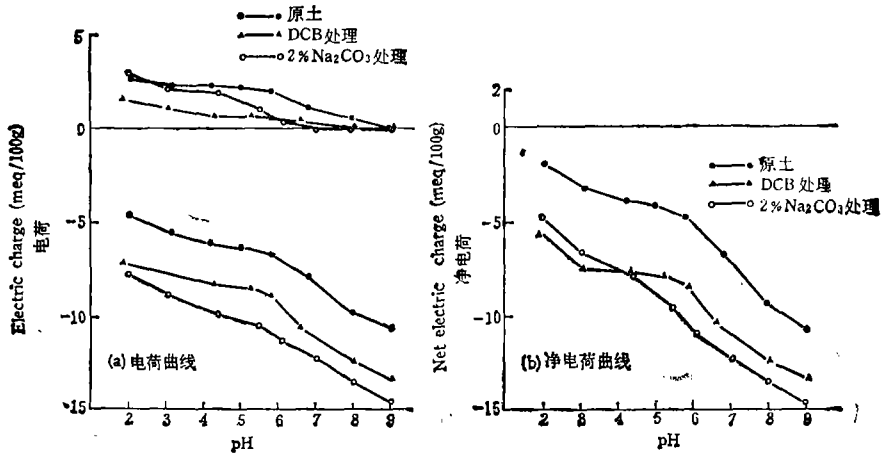


图 1 红壤的电荷曲线

Fig. 1 Electric charge curves of red earth

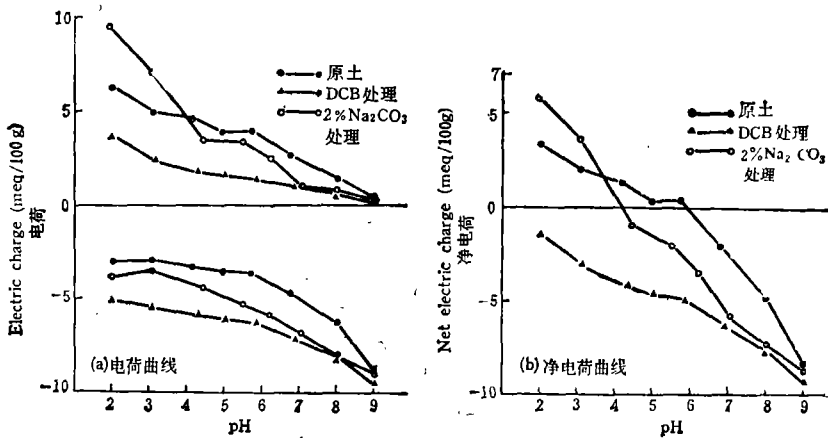


图 2 砖红壤的电荷曲线

Fig. 2 Electric charge curves of latosol

壤正电荷减少 1.4 毫克当量/100 克土, 约减少 58%, 而红壤减少 1.0 毫克当量/100 克土, 正电荷消失。因此, 在红壤和砖红壤样本中, 氧化铁和氧化铝是带可变正电荷的氧化物型表面, 而氧化硅是带可变负电荷的表面。

2. 对负电荷的影响 从图 1 和 2 看出, 两种处理均使土壤的负电荷数量明显增加。红壤的负电荷增加量比砖红壤大。并且在研究的 pH 范围内, 红壤负电荷增加量值大致相似, 如 DCB 和 2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 处理后, 红壤负电荷分别平均增加  $2.5 \pm 0.4$  和  $3.8 \pm 0.4$  毫克当量/100 克土, 变异系数分别为 0.15 和 0.10。pH 影响不太明显, 这可能与红壤中含有一部分 2:1 型矿物(如伊利石、蛭石)有关。由于游离氧化铁和无定形氧化铝的去除, 使原来被铁、铝氧化物(尤其氧化铝)堵塞的永久负电荷位被释放<sup>(6,7,9)</sup>。砖红壤的负电荷的增加量与 pH 相关。在低于氧化铁的 ZPC 时, 增加较多。如在 pH 6 时, 两种处理使负电荷分别增加 2.5 和 1.8 毫克当量/100 克土。而在高于 ZPC 时增加较少, 这可能与砖红

壤中氧化铁多以单粒存在<sup>1)</sup>有关,因氧化铁在其 ZPC 以上的 pH 时本身带负电荷。实际影响土壤负电荷的因素较复杂,有待进一步研究。

3. 净电荷零点 (ZPNC) 从图 2b 所示,砖红壤的 ZPNC 随着样本的处理而变化。用 DCB 法处理后, ZPNC 从原土的 pH 5.85 降到 pH 2 以下。用 2%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  处理后,样本的 ZPNC 降为 pH 4.15。这与带正电荷的铁、铝氧化物的去除有关。图 1b 中,红壤均没有出现 ZPNC,但净负电荷明显增加,趋势同负电荷的情况相类似。

## (二) 无定形氧化物沉淀对高岭土电荷的影响

层状硅酸盐中的高岭石和埃洛石,在常见 pH 范围,也同水铝英石相似,具有弱的两性特点<sup>[2]</sup>。沉淀氧化物于高岭土的表面,那可使其表面电荷性质发生明显的变化(图 3)。

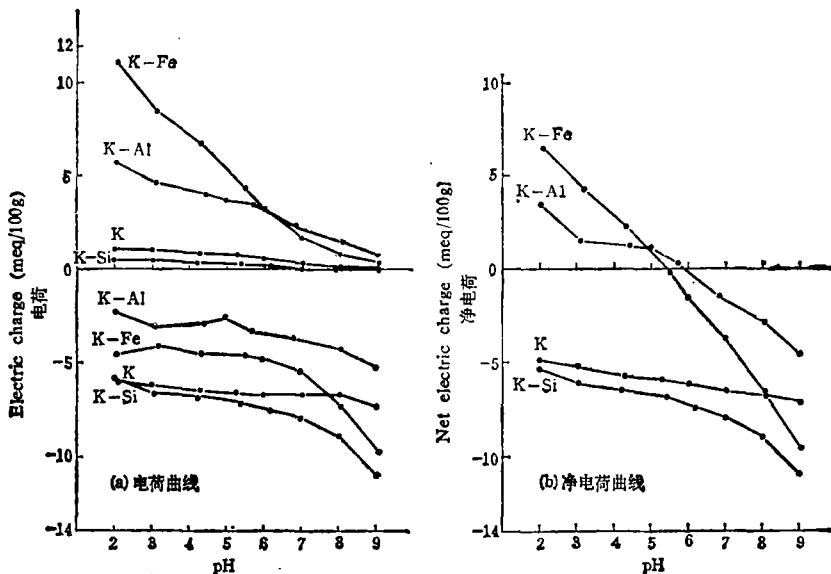


图 3 高岭土的电荷曲线

Fig. 3 Electric charge curves of kaolinite

1. 氧化铁和氧化铝对电荷的贡献 高岭土仅带少量正电荷,沉淀了氧化铁和氧化铝后,样本的正电荷数量明显增加。并且,正电荷量与 pH 呈极显著的负相关 (K-Fe,  $r = -0.981^{***}$ ; K-Al,  $r = -0.993^{***}$ ),这说明氧化铁和氧化铝是氧化物中带可变正电荷的亚表面。还可看出,氧化铁对正电荷的贡献较大是发生在低 pH 区。在高 pH 时,尤其在超过 pH 7 时,此时快接近氧化铁的 ZPC,而氧化铝的 ZPC 在 pH 9 以上<sup>[2,3]</sup>,这时氧化铝对正电荷的贡献大于氧化铁。

高岭土沉淀氧化铁和氧化铝后,负电荷减少,说明铁、铝氧化物沉淀堵塞了一部分高岭石的永久负电荷位。而氧化铝的影响又比氧化铁为明显。并且从图 3 可以看到,样本负电荷的减少量与 pH 关系不太大,如在 pH 8 以下,平均减少  $3.3 \pm 0.4$  毫克当量/100 克土(变异系数为 0.14),这与上述红壤中情况相类似,说明氧化铝沉淀主要以复盖堵塞高岭

1) 汤丽雅, 1985: 土壤胶体中氧化物的表面性质。(硕士论文)

土上永久负电荷位。而氧化铁在低于 pH 7.75 (相当于氧化铁的 ZPC) 时带正电荷, 使高岭土的负电荷降低。在低 pH 时(如 pH 6 以下), 负电荷减少量与 pH 相关, 但不明显, 随着 pH 升高, 负电荷减少量明显缩小。当 pH 高于 7.75 时, 负电荷反而增加, 说明氧化铁在其 ZPC 以上本身带负电荷。还说明氧化铁沉淀除了复盖堵塞高岭土负电荷位外, 还有一部分是以单独颗粒存在, 这与砖红壤中情况相似。

2. 氧化硅对电荷的贡献 从图 3 看出, 高岭土沉淀了无定形氧化硅凝胶后, 负电荷增加, 其数量与 pH 呈显著正相关 ( $r = 0.914^{**}$ )。由于氧化硅的 ZPC 在 pH 2—3 左右<sup>[3]</sup>, 所以在 pH 3 以上时, 氧化硅带负电荷, 使高岭土负电荷增加。如在 pH 3 时, 负电荷增加 0.3 毫克当量/100 克土, 在 pH 8 时增加 2.2 毫克当量/100 克土。在 pH 2 时, 由于氧化硅在其 ZPC 左右, 所以电荷变化甚微, 甚至略有减少。带负电荷的氧化硅凝胶还掩盖了一部分高岭土的正电荷位, 使正电荷减少(图 3)。由此看出, 氧化硅是水合氧化物中带可变负电荷的亚表面。

3. 净电荷 由于氧化硅带负电荷, 使高岭土净负电荷增加。氧化铁和氧化铝的正电荷使净负电荷减少, 并在低 pH 时出现净正电荷, 分别使 K-Fe 和 K-Al 样本在 pH 5.45 和 5.85 处出现 ZPNC。K-Fe 样本在 pH 8 以上(即在氧化铁的 ZPC 以上)时出现净负电荷增加, 因为此时氧化铁沉淀本身也带负电荷。而氧化铝的 ZPC 在 pH 9 以上, 因此在图 3 中看不出来。

### (三) 合成无定形铝硅酸盐的电荷特征

从图 4 a 看出, 样本的无定形氧化铝和氧化硅含量决定了正、负电荷的数量。结果表明: (1) 低 ZPC 的氧化硅是带负电荷的表面。随着样本  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比的降低, 即氧化硅含量的减少, 其负电荷数量明显降低。在一定 pH 时, 负电荷数量次序为样本  $A > B > C > D > E$ 。如在 pH 4.5 时, 负电荷数量分别约为 217, 46.5, 28.2, 7.9 和 5.5 毫克当量/100 克样本。负电荷数量 (Y) 与  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比 (X) 呈极显著正相关 ( $r = 0.975^{**}$ )。 (2) 高 ZPC 的氧化铝是带正电荷的表面。随着样本  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  摩尔

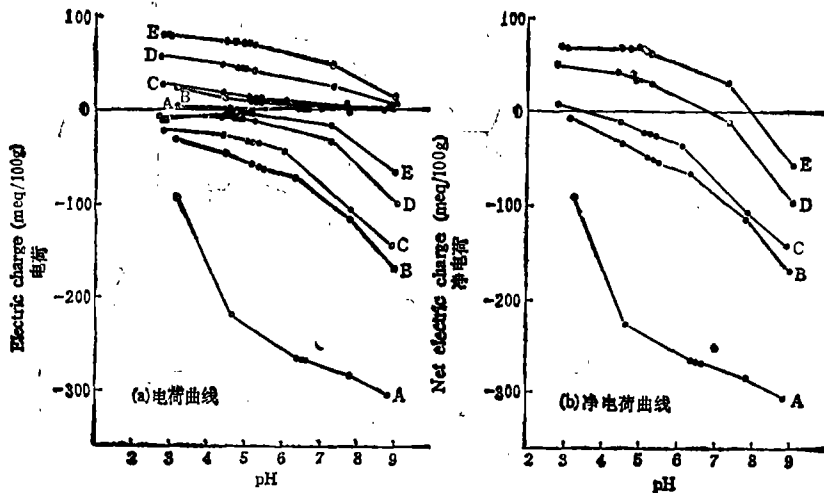


图 4 合成无定形铝硅酸盐电荷曲线

Fig. 4 Electric charge curves of synthetic amorphous aluminosilicates

比的增大,即氧化铝含量的增加,其正电荷数量明显增加。即在一定 pH 时,正电荷数量次序为样本  $A < B < C < D < E$ 。如在 pH 3 时,正电荷数量分别约为 4.9, 24.7, 27.8, 58.3 和 78.9 毫克当量/100 克样本。正电荷数量 (Y) 与样本的  $Al_2O_3/SiO_2$  摩尔比 (X) 呈极显著正相关 ( $r = 0.972^{**}$ )。(3) 所有样本的电荷为 pH 可变电荷。正电荷与 pH 呈显著负相关,负电荷与 pH 呈显著正相关。(4) 随着样本  $Al_2O_3/SiO_2$  比的增加,样本的 ZPNC 时的 pH 随之上升,即  $A < B < C < D < E$ 。A 和 B 的 ZPNC 均低于 pH 3, C 在 pH 3.5, D 在 pH 6.8, E 在 pH 7.9 (图 4 b)。

### 三、结 语

土壤胶体表面,按其表面结构分,一般分为硅氧烷型表面和水合氧化物型表面两类<sup>[3,4]</sup>。根据上述表面电荷性质的研究,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。在水合氧化物型表面为主的土壤中,在正常 pH 条件下,氧化铁和氧化铝是带可变正电荷的氧化物型亚表面,而氧化硅是带可变负电荷的氧化物型亚表面。

### 参 考 文 献

- [1] 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。
- [2] 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。
- [3] 熊毅等,1983: 土壤胶体。第一册,132—275 页。(陈家坊,氧化物),科学出版社。
- [4] 熊毅等,1985: 土壤胶体。第二册,241—303 页。(陈家坊等,土壤胶体中氧化物矿物的化学区分),科学出版社。
- [5] 袁朝良,1981: 几种土壤胶体电荷零点 (ZPC) 的初步研究。土壤学报,第 18 卷 4 期,345—352 页。
- [6] Davidtz, J. C & Sumner, M. E., 1965: Blocked charges on clay minerals in sub-tropical soils. J. Soil Sci., 16: 270—274.
- [7] De Villiers, J. M. & Jackson, M. L., 1967: Cation exchange capacity variation with pH in soil clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 31: 473—476.
- [8] Greenland, D. J. & Hayes, M. H. B., 1978: The chemistry of soil constituents. John Wiley & Sons.
- [9] Herrera, R. Garcia Miragaya, J. & Mayorga, O., 1980: Effect of the removal of free iron oxides on the cation exchange capacity at various pH's and surface area of two alfisols and one oxisol from Venezuela. Agrochimica, 24: 403—409.
- [10] Perrott, K. W., 1977: Surface charge characteristics of amorphous aluminosilicates. Clays. Clay. Miner., 25: 417—421.
- [11] Schofield, D. K., 1949: Effect of pH on electric charge carried by clay particles. J. Soil Sci., 1: 1—8.
- [12] Theng, B. K. G., Russell, M., Chuchman, G. J. & Parfitt, R. L., 1982: Surface properties of allophane, halloysite and imogolite. Clays. Clay Miner., 30: 143—149.
- [13] Yuan, T. L., 1980: Adsorption of phosphate and water-extractable soil organic material by synthetic aluminum silicates and acid soils. Soil Sci. Soc. Amer. J., 44: 951—955.

## CHEMICAL DISTINCTION OF HYDROUS OXIDE-TYPE SURFACES IN SOILS

### I. SURFACE CHARGE

Shao Zongchen

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

#### Summary

The present paper deals with the contribution of hydrous oxides to surface charges of soils, clays and synthetic amorphous aluminosilicates. The results of experiments showed that hydrous oxide-type surfaces could be divided into two sub-groups which had totally different surface charge characteristics. In the studied samples, iron and aluminium oxide were pH-dependent positive charge surface, silica was pH-dependent negative charge surface.