

DOI: 10.11766/trxb202010090558

温晓翠, 李九玉, 宋洁, 陶亮. 电位滴定法研究可变电荷土壤表面酸碱性质的进展[J]. 土壤学报, 2022, 59(4): 910–923.

WEN Xiaocui, LI Jiuyu, SONG Jie, TAO Liang. Research Progress on the Acid-base Properties of Variable Charge Soils Using Potentiometric Titration[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59(4): 910–923.

电位滴定法研究可变电荷土壤表面酸碱性质的进展*

温晓翠^{1, 2}, 李九玉³, 宋洁^{1, 4}, 陶亮^{1†}

(1. 广东省科学院生态环境与土壤研究所, 华南土壤污染控制与修复国家地方联合工程研究中心, 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广州 510650; 2. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 3. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 4. 暨南大学环境学院, 广州 510632)

摘要: 我国长江以南地区的土壤富含铁铝氧化物, 其土壤胶体表面电荷具有可变性, 显著不同于温带地区的恒电荷土壤, 因而称之为可变电荷土壤。开展可变电荷土壤的表面特性研究对农业可持续发展、土壤资源保护等均具有重要的现实意义。电位滴定法是开展可变电荷土壤表面特性研究最直接有效的方法。本文首先总结了电位滴定法的实验条件设置对可变电荷土壤表面电荷零点的影响, 在此基础上, 归纳了应用电位滴定法结合表面络合模型开展可变电荷土壤酸碱特性的研究进展, 分类讨论了黏土矿物组成、氧化物、有机质等相关影响因素对可变电荷土壤酸碱缓冲能力的影响, 并展望可变电荷土壤表面酸碱缓冲能力的未来研究。本文将有助于初学者理解可变电荷土壤, 呼吁更多学者关注可变电荷土壤的酸碱缓冲特性研究及其在土壤资源可持续利用中所起的重要作用。

关键词: 可变电荷土壤; 电荷零点; 电位滴定; 表面络合模型; 土壤资源

中图分类号: X53 **文献标志码:** A

Research Progress on the Acid-base Properties of Variable Charge Soils Using Potentiometric Titration

WEN Xiaocui^{1, 2}, LI Jiuyu³, SONG Jie^{1, 4}, TAO Liang^{1†}

(1. National-Regional Joint Engineering Research Center for Soil Pollution Control and Remediation in South China, Guangdong Key Laboratory of Integrated Agro-environmental Pollution Control and Management, Institute of Eco-environmental and Soil Sciences, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 4. School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Compared with the constant charge soils that distribute in temperate regions, the variable charge soils in tropical and subtropical zones are unique soils, with highly variable particle surface charges. Investigations on the surface chemical characteristics of variable charge soils have received considerable attentions. The potentiometric acid-base titration method is the

* 国家自然科学基金项目(42077016, 41877038)及广东省“珠江人才计划”本土创新科研团队项目(2017BT01Z176)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 42077016 and 41877038) and the Local Innovative and Research Teams Project of the Guangdong Pearl River Talents Program of China (No. 2017BT01Z176)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: taoliang@soil.gd.cn

作者简介: 温晓翠(1995—), 女, 广东普宁人, 硕士研究生, 主要从事可变电荷土壤酸碱缓冲性质研究。E-mail: xiaocuiwen@foxmail.com

收稿日期: 2020-10-09; 收到返修稿日期: 2021-02-26; 网络首发日期(www.cnki.net): 2021-04-01

most straightforward approach to qualitatively and quantitatively identify the surface chemical characteristics of variable charge soils. In this paper, the characteristics of variable charge soils are briefly described and the concept and difference of point of zero charge (PZC) is described and classified according to (i) the conditions for surface charge measurement, (ii) the modes of expression for PZC, and (iii) measurement methods for surface charge of soil colloidal particles. On this basis, the influence of the acid-base potentiometric titration setup conditions on the observed PZC, including co-existing ions, ionic strength of the solution, pre-equilibrium time, titration ranges, reaction atmosphere and titration method, is summarized and discussed. Furthermore, the research progresses on the application of potentiometric titration combined with surface complexation model (SCM, including diffuse layer model, basic stern model, triple layer model and distribution multi-site complexity and so on) to analyze the acid-base buffering capacity of variable charge soils were further summarized. Moreover, how related factors such as clay mineral composition, metal oxides, organic matter and other factors, affect the acid-base buffering capacity of variable charge soils are discussed. We believe that future studies on the variable charge soils could be carried out with the hope to: (1) establish a typical acid-base potentiometric titration method for all types of soils; and (2) verify if the combination of various surface complexation models could accurately quantify the acid-base buffer capacity of variable charge soils. It is hoped that this review can help soil science beginners to understand the basic concepts of variable charge soils, invite more researchers to pay more attentions to variable charge soils, and further encourage sustainable utilization of soil resources.

Key words: Variable charge soils; Point of zero charge; Potentiometric titration; Surface complexation model; Soil resources

现代土壤学起源于欧洲，发展于欧洲和北美，这些温带地区土壤的表面电荷特征通常是由 2:1 型黏土矿物的同晶替换现象产生的永久负电荷所主导，将此类土壤定义为永久电荷土壤；随着农业发展向热带、亚热带地区的转移，土壤学家逐渐发现分布于热带、亚热带地区的土壤表面电荷特征主要是由铁铝氧化物产生的正、负电荷所决定，其表面性质与温带地区的永久电荷土壤存在较大差异^[1-2]。所以从土壤电化学角度，根据表面电荷类型不同，土壤可分为永久电荷土壤和可变电荷土壤^[3]。自 1981 年于新西兰举行了“可变电荷土壤”国际会议后，可变电荷土壤引起国内外土壤研究者的兴趣。已有大量研究报道了可变电荷土壤的特殊理化特性；与此同时，不少专著也对可变电荷土壤的相关特征进行了总结，例如，Yu^[1]和徐仁扣等^[2]对可变电荷土壤的表面化学性质特别是其表面电化学性质进行了系统的阐释，而 Kosmulski^[4]对电荷零点 (point of zero charge, PZC) 的概念进行了系统的论述。除此之外，研究者也陆续对可变电荷土壤相关性质的研究现状做总结，有从宏观角度论述中国土壤化学的研究进展及可变电荷土壤的表面酸碱性质^[5-7]，也有从盐吸附、铁铝氧化物对土壤自然酸化的抑制作用等微观机制总结可变电荷土壤表面酸碱特征的研究进展^[3]，还有研究者对可变电荷土壤与表面络合模型的应用情况做了系统的进展总结^[8]，

以及对表面电荷的基本指标——电荷零点的研究现状做出系统的梳理^[9-13]。但是针对可变电荷土壤表面酸碱性质研究方法的进展总结较少，可变电荷土壤表面酸碱缓冲特性的研究对我国南方土壤酸化、农业可持续发展等方面均具有重要意义。本文主要从可变电荷土壤表面酸碱性质的研究方法、表面络合模型 (surface complexation model, SCM) 的结合运用和可变电荷土壤酸碱缓冲能力的影响因子三方面逐一展开综述。同时对此研究方向作相应的展望，将有助于该研究方向的初学者系统了解可变电荷土壤，把握研究重点。

1 可变电荷土壤研究的起源及特征

最早于 1931 年，Mattson^[14]首先提出土壤具有两性性质，他认为土壤胶体是由带负电荷的酸基胶体及带正电荷的碱基胶体组成，但是这一学说由于当时的科学限制未能被广为接受。Schofield^[15]继而提出土壤所带负电荷是由黏土矿物固有的永久电荷和随外界 pH 变化而改变的可变电荷两部分组成，但是当时国际上土壤的研究对象主要集中于温带土壤，土壤电荷相对恒定是其典型特征。随着世界农业向热带、亚热带地区的转移，这些地区的土壤性质突显出不同于温带地区土壤的电荷特性——土壤电荷具有可变性。1981 年于新西兰举行的“可变电

荷土壤”国际会议中,学者们根据电荷性质不同,将带有可变电荷的土壤(主要指分布于热带、亚热带地区含大量氧化铁的氧化土,分布在温带的灰土及含大量水铝英石的火山灰土)定义为可变电荷土壤,同时编撰了 *Soils with variable charge* 一书。此次会议正式拉开了可变电荷土壤相关研究的序幕^[16],国内外科学家对可变电荷土壤的表面电荷特征、氧化还原过程、界面反应机制等方面开展了大量的研究工作,基于可变电荷土壤的研究已成为土壤学的一个研究热点^[17-24]。

可变电荷土壤的概念是相对于永久电荷土壤提出的^[11]。永久电荷土壤的氧化铁含量较少,其黏土矿物类型主要为 2:1 型水云母、蒙脱石及蛭石,矿物表面多含永久负电荷,此类土壤的表面化学性质受永久负电荷调控,主要分布于温带地区^[25]。而热带、亚热带地区的土壤主要黏土矿物是 1:1 型高岭石,这种矿物表面带有明显的可变电荷,除此之外,此类土壤含大量的氧化铁、氧化铝且富含腐殖质,这些物质的可变电荷含量极高,导致土壤表面电荷表现出明显的可变性^[1]。可变电荷的产生是由于土

壤固相表面在介质中发生质子化/去质子化反应,其数量及符号受介质 pH、电解质等影响,我国广泛分布的红壤就是一类典型的可变电荷土壤^[25]。我国长江以南地区由于温度高、雨量充足,土壤富含氧化铁、氧化铝,使得其胶体表面存在较多的可变电荷。但可变电荷土壤或多或少含有 2:1 型黏土矿物,故可变电荷土壤是可变电荷矿物与永久电荷矿物的混合体系,其电荷性质较为复杂。

2 可变电荷土壤表面酸碱特征指标——电荷零点

在土壤化学中,常以比表面积及表面电荷表征土壤反应活性,而表面电荷的变化是引起土壤界面化学反应改变的根本原因之一,且可变电荷的符号及数量是由介质 pH 及可变电荷表面的电荷零点(PZC)决定的^[25]。由于土壤胶体颗粒表面带电情况不同、描述角度不同或者测定方式不同,电荷零点有多种表述方式,如表 1 所示。

表 1 各种电荷零点的定义区分

Table 1 Various definitions of point of zero charge

符号 Symbol	名称 Name	定义 Definition	备注 Remake
PZC	电荷零点	可变电荷表面电位为零	针对表面电荷仅有可变电荷的胶体粒子(如纯氧化物)
PZNC	净电荷零点	表面吸附的阳离子与阴离子相等	考虑可变/永久电荷共存的体系
PZSE	盐效应零点	不同浓度电解质溶液的滴定曲线交点	可变/永久电荷共存的体系,不一定在表面电荷等于零处相交
IEP	等电点	电动电位为零	由电泳法直接测得

电荷零点(PZC)是指可变电荷表面电位为零时的 pH,也记做 ZPC 或 pH_0 。土壤 PZC 多用电位滴定法测定,由于土壤是由多种矿物及有机质等组合而成的复杂体系,其表面电荷类型除可变电荷外还含有一定数量的永久电荷,因此在土壤 PZC 处,土壤体系表面所带净电荷并不为零,故在土壤体系中有净电荷零点(point of zero net charge, PZNC)概念。PZNC 是指土壤表面静电吸附的所有阳离子与阴离子数量相等时对应的体系 pH,对于仅有可变电荷不含永久电荷的体系(例如纯氧化物体系),PZNC 与 PZC 是同一概念,但对于永久电荷和可变

电荷共存的体系,PZNC 是唯一一个将永久电荷与可变电荷的作用分开讨论的电荷零点,因此该概念极其重要^[26-27]。利用电位滴定法测定土壤表面电荷时,不同电解质浓度的滴定曲线存在一个交点,此交点定义为盐效应零点(point of zero salt effect, PZSE)。永久电荷的存在会导致悬浊液的 PZSE 较 PZNC 大^[28]。此外,电化学中常见的等电点(isoelectric point, IEP)是指电动电位为零时的 pH,在无专性吸附的情况下,土壤的 IEP 等于 PZNC,但是其测定方式不同,IEP 多用电泳法测量获得,PZNC 多由电位滴定法测量所得。

3 可变电荷土壤表面酸碱性质的相关研究方法

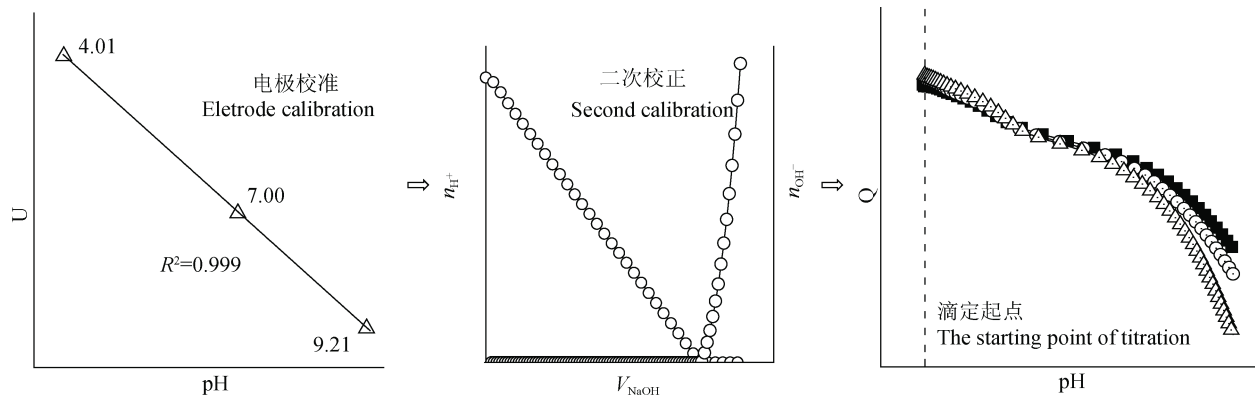
3.1 表面电荷性质的测定方法

表面电荷的测定方法可分为离子吸附法和电位滴定法两种，其中电位滴定法是测定 pH 相关表面电荷状态最直接有效的方法^[29]。电位滴定法可分为传统电位滴定法和质量滴定法两大类。传统电位滴定法是指固液比一定的情况下，根据滴加酸/碱的量得到对应悬浊液的 pH，以此估计电荷零点的方法^[30]；而质量滴定法是指在一定体积溶液中，根据不同质量氧化物对应的 pH 估算其电荷零点的方法^[31]。Vakros 等^[32]结合了以上两种滴定方式，改进并提出了一种电位质量滴定法，具体操作为在电位滴定过程中保持溶液的离子强度不变而改变样本质量，通过滴加酸/碱至不同固液比的悬浊液中，以此估算其电荷零点的方法。不少研究者通过对各种滴定方式进行对比，证实电位质量滴定法更适用于可变电荷矿物的相关研究^[33-35]。此外，由于传统电位滴定法耗时较长，也使得较多学者倾向于支持以电位质量滴定法代替传统电位滴定法^[28, 36]。为解决耗时问题，Tournassat 等^[37]在传统电位滴定的基础上改进了电位滴定法，且利用滴定曲线变化解释了主要反应过程是：溶解过程、净质子表面电荷变化、交换机制及离子对的吸附和沉淀。

在此基础上，Duquette 和 Hendershot^[38]提出了一种相对快速电位滴定法——返滴定技术，与传统电位滴定法相比较，返滴定技术先用酸性滴定液将悬浊液滴定至同一酸性 pH 水平，再进行碱性滴定液的测量。传统电位滴定法可较快获得数据，但结果曲线通常高估了表面电荷的变化，而返滴定技术通过曲线校正一定程度上可减少这种“高估”，且也能适用于表面络合模型的拟合，所以这种滴定方式已被广泛应用至黏土矿物、氧化物及土壤表面酸碱性质的研究中。现阶段被普遍认可的电位滴定步骤如图 1 所示。Szekeres 和 Tombácz^[39]进一步总结了金属氧化物表面电荷精确表征的电位滴定流程图，包括电极二次校正、背景电解质的线性判断及金属氧化物的净化处理等，以排除样品溶解等所带来的误差。

3.2 酸碱电位滴定法条件设置的影响

Tertre 等^[40]将黏土矿物在酸碱滴定过程中质子/去质子化过程概括为三个步骤：质子吸附/脱附、离子交换反应及释放阳离子。但目前对于电位滴定条件的设置未作系统研究，特别是针对可变电荷土壤^[5]。表 2 归纳总结了不同研究报道中所设置电位滴定条件的设置差异显著：酸碱滴定液与电解质的选择多以 1:1 型为主，而电解质浓度的选择常处于 0.001~1 mol·L⁻¹。在酸碱滴定前，样品与电解质溶液的充分混合能使固相的可溶性物质溶解，进而促使滴定



注：U：电势，mV； n_{H^+} ， n_{OH^-} ：酸、碱物质的量，mmol； V_{NaOH} ：NaOH 的滴定体积，mL；Q：表面电荷，mol·kg⁻¹。Note：U：electric potential, mV； n_{H^+} ， n_{OH^-} ：H⁺，OH⁻ the amount of substance, mmol； V_{NaOH} ：titration volum of NaOH, mL；Q：surface charge, mol·kg⁻¹。

图 1 电位滴定流程图

Fig. 1 Flow chart of potentiometric titration

表 2 电位滴定条件设置

Table 2 Potentiometric titration experiments settings

共存离子 Co-existing ions	离子强度 Ionic strengths/ (mol·L ⁻¹)	预平衡时间 Pre-equilibrium time /h	滴定范围 Titration range	反应氛围 Atmosphere	滴定方式 Titration methods	参考文献 References
HCl-NaOH-NaCl	0.001~0.7	≥24	<4 或>9	惰性	平衡滴定	[41-42]
HCl-NaOH-NaCl	0.001~0.7	≤0.5	<4 或>9	惰性	非平衡滴定	[43-44]
HCl-KOH-KCl	0.001~0.1	—	—	惰性	平衡滴定	[28, 41, 45-49]
HNO ₃ -NaOH-NaNO ₃	0.001~0.1	—	—	惰性	平衡滴定	[50-51]
HNO ₃ -KOH-KNO ₃	0.001~0.01	—	—	惰性	非平衡滴定	[35, 52-54]
—	—	—	—	惰性	平衡滴定	[55-58]
—	—	≤0.5	—	惰性	非平衡滴定	[42, 59-60]
—	—	0.5 < t < 24	—	惰性	平衡滴定	[28, 46, 56-57]
—	—	≥24	—	惰性	非平衡滴定	[43-44, 50, 56]
—	—	≥24	—	惰性	平衡滴定	[7-8, 54, 61]
—	—	至 pH 稳定	—	惰性	非平衡滴定	[35, 53-55, 60, 62]
—	—	—	4~9	惰性	平衡滴定	[38, 41-42, 48]
—	—	—	4~9	惰性	平衡滴定	[45]
—	—	—	4~9	惰性	非平衡滴定	[38, 60]
—	—	—	<4 或>9	惰性	平衡滴定	[40, 45, 49, 54, 63]
—	—	—	<4 或>9	惰性	非平衡滴定	[50, 64]
—	—	—	<4 或>9	惰性	平衡滴定	[35, 41, 52-53, 55-57]
—	—	—	<4 或>9	惰性	非平衡滴定	[38, 43-44, 51, 59]

反应的进行, 但根据样品可溶性等性质不同, 研究者设计的混匀时间(预平衡时间)也不同。滴定反应前体系的预平衡时间多控制于 30 min 内, 长则超过 24 h; 反应氛围均为惰性氛围。在酸碱滴定范围的选择上, 为避免其他副反应对滴定结果的干扰, 多将滴定范围设置在 4~9 范围内; 根据滴定液的添加方式不同电位滴定可分为平衡滴定(也称间歇滴定、慢速滴定)和非平衡滴定(也称连续滴定、快速滴定)。平衡滴定是指通过控制电信号漂移, 确保每一滴滴定液反应平衡后(使电信号漂移小于某一数值)再滴加下一滴滴定液, 平衡滴定耗时较长。而非平衡滴定是指限定每滴滴定液的滴加体积与时间, 在连续间隔时间内滴加同样的体积, 这种滴定

方式耗时较短, 改进后也被广泛接受。各研究根据样品性质不同对滴定方式的选择也存在差异, 但在复杂的土壤体系, 为避免溶解等副反应的影响, 学者们多选择非平衡滴定法。酸碱滴定体系的具体滴定条件设置对电荷零点的影响, 具体分析如下。

3.2.1 共存离子 由于离子的电性或专性吸附, 滴定体系电解质溶液的选择将直接影响滴定结果^[65]。Brjeuwsmaa 和 Lyklema^[66]总结得出 Cl⁻和 NO₃⁻等阴离子对表面电荷的测量影响较小, 并揭示了二价离子易发生专性吸附, 使得体系负电荷增加, 电荷零点降低。Parker 等^[27]提出应使用离子专性吸附小的弱电解质如 NaCl。Anderson 和 Sposito^[26]揭示了由于悬浊液对 Cs⁺的吸附较 Na⁺多, 所以 CsCl 悬浊液

的电荷零点明显低于 NaCl 悬浊液所测的值。但 Maneepong 和 Wada^[67]在研究不同电解质溶液对针铁矿/水电解质界面形成的影响中提出 PZSE 的变化可能与专性吸附无关。为减少离子干扰，滴定体系一般仅涉及非 H^+ 、 OH^- 外的两种其他离子，且多以 1 : 1 电解质溶液为主，例如常见的溶液搭配有 HCl—NaOH—NaCl、HCl—KOH—KCl、 HNO_3 —NaOH— $NaNO_3$ 等。

3.2.2 离子强度 由于利用电位滴定法测定土壤表面电荷时，可根据不同离子强度的滴定交点直接得出 PZSE^[25]，所以在电位滴定过程中，离子强度的选择也尤为重要^[44]。在纯黏土矿物（如蒙脱石^[40]）的相关研究中，电荷零点几乎不受离子强度的影响。但大多数土壤胶体乃至黏土矿物表面可变电荷和永久电荷同时存在，大量研究证实不同浓度电解质溶液的测量结果仍存在细微差异^[63, 68-70]。例如 Douch 等^[50]和 Rozalén 等^[71]阐明了在可变电荷与永久电荷同时存在的情况下，表面电位与永久电荷密度有关。Wen 等^[43]和 Sadek 等^[46]证实当离子强度范围较大时电位滴定曲线会发生偏移，但在一定离子强度范围内其滴定交点均在 PZC 附近相交。而这些偏移均为离子杂质引起的。由于大部分黏土矿物及土壤体系是永久电荷与可变电荷共存的，所以离子强度对其存在一定的影响，电荷零点随离子强度的降低而增大且随离子强度的增大逐渐于电荷零点处相交。当体系无永久电荷存在时，离子强度对 PZC 无明显影响。

3.2.3 预平衡时间 为使体系可溶物完全溶解，研究者在酸碱滴定前，常将反应体系平衡一天以上^[37, 47-48, 67]，但多数样品体系几小时内便可达到平衡^[14, 25, 39-40]，后期为减少反应时间，研究者将实验体系通入惰性气体，并在搅拌条件下，体系 pH 可在 1 h 内达到稳定^[43, 54, 57, 67]。Wieland 和 Stumm^[72]研究高岭石的溶解中发现高岭石表面质子化在几小时内就可达到平衡，在 5 min 平衡时间内，已有 50% 的表面官能团被质子化。研究者在设定平衡时间时多以 30 min 以上为准，在一般电位滴定中，平衡时间的标准一般以悬浊液的 pH 稳定为准。

3.2.4 滴定范围 滴定顺序及滴定范围的选择影响着酸碱电位滴定结果。少数研究者直接对悬浊液原有 pH 水平进行单向酸/碱滴定^[28, 50, 63]，部分研究者选择先将体系 pH 滴定至同一碱性水平，再进行

反向滴定^[34, 40, 49, 56]。在滴定体系中，为防止碳酸盐等离子的溶解干扰，多选择先将体系滴定至同一酸性起点^[73]。Tertre 等^[40]在对高岭石和钠蒙脱石表面性质研究中提出在 25℃ 时电位滴定的最适 pH 范围为 4~9，60℃ 时的最适滴定范围为 4~8。Tournassat 等^[37]也证明了在 pH 4~9 之间蒙脱石滴定数据既不受电解质影响也不受其离子强度影响，悬浊液 pH 小于 4 时，黏土矿物溶解和 Na^+/H^+ 交换影响滴定数据，在悬浊液 pH 高于 9 时， $CaOH^+$ 离子在交换位点的吸附会高估了 Ca^{2+} 吸附量或 H^+ 解析量的净表面质子电荷。Jeon 和 Nam^[54]也验证了在 pH 4~9 范围内，高岭石的质子交换反应在滴定曲线上的影响相对较小。为了减少悬浊液中溶解等副作用的发生，滴定体系多设定在 4~9 滴定范围内，且常以先滴定至同一酸性滴定起点为准。

3.2.5 反应氛围 在酸碱电位滴定实验中，为了减少空气中 CO_2 等杂质气体的影响，多选择向反应体系中通入稀有气体为主，多以通入氮气为主，少数通入氩气等惰性气体^[51]。Kriaa 等^[28]通过测定高岭石的零电荷点发现在惰性气体流动下所测定的滴定曲线较在大气氛围中所测定的滴定曲线更稳定，说明了碳酸盐对高岭石的酸碱缓冲过程存在影响。Duc 等^[61]也研究了反应氛围对钠蒙脱石悬浮液滴定曲线的影响，得出在惰性气体下进行实验能减少滴定过程中碳酸盐的干扰。Wen 等^[43]解释了 CO_2 导致表面电荷零点发生负移的原因。Huang 等^[74]揭示了碳酸盐在酸缓冲体系中起主要作用。总体而言，在大部分滴定实验中，持续通入惰性气流能保证滴定曲线的重现性。

3.2.6 滴定方式 Tertre 等^[40]采用酸碱非平衡滴定法和平衡滴定对比的方法研究高岭石和钠蒙脱石固液界面的化学特征，证实非平衡滴定法是研究固体表面反应的最佳方法；Kriaa 等^[28]测定高岭石的零电荷点实验证实，由于质子与矿物表面羟基位点之间的反应迅速，酸性滴定液的连续增加能使悬浊液快速达到平衡，所以利用非平衡滴定法可忽略溶解等反应的影响；Duc 等^[75]提出为减少体系副作用的发生可将滴定液滴加的时间间隔控制在 10 min 内。在电位滴定过程中，滴定方式的选择对滴定结果无明显影响，多数研究者建议使用快速微量的非平衡滴定法，因为非平衡滴定法能减少副反应的发生，解决耗时长问题的同时，一定程度上能优化实验数

据且使实验结果的重现性更优。

3.3 电位滴定法结合表面络合模型研究可变电荷土壤的表面酸碱特征

在获得电位滴定曲线的基础上，常结合表面络合模型（SCM）以校正滴定数据准确性并进一步解释氧化物、层状硅酸盐矿物、土壤酸碱缓冲体系中的溶解和吸附等反应（表3）。SCM可定量描述固液界面的表面电荷特征，例如恒电容模型（constant capacitance model, CCM）、扩散层模型（diffuse layer model, DLM）、斯特恩模型（basic Stern model, BSM）和三层模型（triple layer model, TLM）、电荷分布多位点络合模型（charge distribution-multi site complexation, CD-MUSIC）等，上述模型均可通过电双层结构特征加以区分^[31]。

3.3.1 简单氧化物及纯黏土矿物 在对氧化物及相关金属氢氧化物的研究中，常用多种模型对比的方式对数据进行评估。例如 Jara 等^[77]利用 CCM、TLM 阐明两种模型均能描述两种合成硅酸铝的表

面反应，证实用 TLM 法测定的酸度和络合常数与实际体系更接近。CD-MUSIC 模型也能拟合黏土矿物的吸附行为^[78-79]。Bourikas 等^[35]针对氧化物的模型拟合效果对比，提出 PZC 仅需一条滴定曲线来进行模拟预测。在此基础上，Borgnino 等^[49]利用 SCM 解释了两种沉积物的酸碱表面性质。总而言之，SCM 能运用于简单氧化物及金属氢氧化物的表面模型相关研究中。同样，SCM 对高岭石、蒙脱石、赤铁矿等纯黏土矿物的应用较广，例如 Wieland 和 Stumm^[72]用 SCM 解释了高岭石的溶解，揭示高岭石的溶解可以用有机配体及质子与表面位点的特定相互作用解释。

除此之外，Tertre 等^[40]利用 DLM 证实比表面积是影响模型参数的决定性变量。Tombácz 等^[64]通过对蒙脱石的酸碱性质进行描述，证实利用 SCM 定量表征蒙脱石表面电荷的非均质性是可行的。而 Rozalén 等^[71]用 CCM 拟合电位滴定数据解释了钾蒙脱石溶解的 pH 相关性是 H⁺和 OH⁻对特定表面吸附

表 3 常用表面络合模型的特征^[58, 76]

Table 3 Features of the surface complexation models^[58, 76]

模型 Model	公式 Formula	特征 Feature
CCM	$\sigma_0 = C\psi_0$	表面电荷与表面电位成线性关系，其双电层与一个平行平板电容器类似
DLM	$\sigma_d = (8\varepsilon\varepsilon_0RTI)^{1/2} \sinh(ZF\psi_0/2RT)$ $\sigma_0 + \sigma_d = 0$	表面电荷与表面电位的的关系可由 Gouy-Chapman 理论计算
BSM	$\sigma_0 = C_1(\psi_0 - \psi_1)$ $\sigma_1 = C_1(\psi_0 - \psi_1) - (8\varepsilon\varepsilon_0RTI)^{1/2} \sinh(ZF\psi_1/2RT)$ $\sigma_d = (8\varepsilon\varepsilon_0RTI)^{1/2} \sinh(ZF\psi_d/2RT)$ $\psi_1 = \psi_d$ $\sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_d = 0$	电解质离子一部分处于 Stern 层，与表面电荷构成平行板电容，而另一部分则分散于扩散层中
TLM	$\sigma_0 = C_1(\psi_0 - \psi_1)$ $\sigma_1 = C_1(\psi_0 - \psi_1) + C_2(\psi_1 - \psi_d)$ $\sigma_d = (8\varepsilon\varepsilon_0RTI)^{1/2} \sinh(ZF\psi_d/2RT)$ $\sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_d = 0$	考虑各种离子电荷对静电势的影响，双电层具有 C ₁ 、C ₂ 两个电容值

注：CCM：恒电容模型；DLM：扩散层模型；BSM：斯特恩模型；TLM：三层模型； σ_0 、 σ_d ：表面电荷密度； ψ_0 、 ψ_1 ：电位差； ε 、 ε_0 ：分别为两双电层间的真空介电常数和介质的相对介电常数；C₁、C₂：电容；R：气体常数；T：绝对温度；I：离子强度；sinh：正弦双曲线函数；Z：离子价数；F：法拉第常数。Note：CCM：constant capacitance model；DLM：diffuse layer model；BSM：basic Stern model；TLM：triple layer model； σ_0 、 σ_d ：Surface charge density； ψ_0 、 ψ_1 ：Potential difference； ε 、 ε_0 ：The vacuum dielectric constant between two electric layers and the relative dielectric constant of the medium are obtained；C₁、C₂：Capacitance；R：Gas constant；T：Absolute temperature；I：onic strength；sinh：The sine hyperbola function；Z：Ion valence；F：Faraday constant.

造成的。Jolsterå 等^[51]证实 CCM 可用于评价质子交换数据。Liu 等^[52]通过对比两种 CCM 的方式研究不同地区伊利石的酸碱性质，证实两种模型均可解释三种不同地区伊利石的质子反应。大多数研究者认为，SCM 能准确解释矿物表面的相关表面电荷及吸附等性质，但是 Gao 和 Mucci^[41]利用 CCM、BSM 和 TLM 对比的方式揭示了由于位点特异性，吸附性模型不能准确预测竞争吸附。Davis 等^[80]也提出纯矿物相的 SCM 所使用的假设和实验技术可能不适用于复杂矿物分析。

3.3.2 可变电荷土壤 根据对模型的改进及多方面分析，不少研究者总结出 SCM 不仅适用于简单氧化物及层状硅酸盐矿物的研究，还适用于可变电荷土壤这种复杂体系^[43,81]。例如 Marchi 等^[42]利用 DLM 及 CCM 对比拟合可变电荷土壤的表面电荷反应，揭示两种表面络合模型拟合结果与实验数据吻合良好，但 CCM 相对更简便。Cea 等^[45]证实 TLM 适用于解释可变电荷土壤相关的吸附机制。Douch 等^[50]证实 DLM 不仅能准确描述天然提取胶体悬浮液的酸碱性质，而且可运用于可变电荷和永久电荷共存的体系。综上所述，虽然不同类型的表面络合模型能有效解释不同矿物界面的反应过程，但是未能实现有效预测土壤酸碱缓冲能力变化的需求。

4 可变电荷土壤表面酸碱缓冲能力的影响因素

土壤酸碱缓冲能力是评价土壤酸碱化脆弱性和抵抗能力的主要指标，是影响农业可持续发展的重要因素。土壤酸碱缓冲能力是指有酸性或碱性物质加入时，阻碍土壤 pH 变化的能力^[1]。由于 H^+ 、 OH^- 与土壤表面电荷的反应可反映酸碱缓冲能力，所以鉴别土壤酸碱缓冲能力最常用的方法是测定土壤的缓冲曲线（即应用电位滴定法）^[18]。土壤的主要组成成分为黏土矿物、氧化物和有机质，这三种物质在土壤中的存在形式复杂，且互相影响，对土壤酸碱缓冲能力有一定的影响^[2]。

4.1 黏土矿物

土壤中常见的水云母、蛭石、蒙脱石、绿泥石等层状硅酸盐矿物是永久电荷黏土矿物，两个硅氧四面体片间夹着一个铝氧或镁氧八面体片是其典型

结构特点，这种 2:1 型矿物晶层的上下两面均为与四面体片中的硅相连接的氧，其暴露的基面官能团为硅氧烷。土壤中典型的可变电荷黏土矿物为高岭石，与其他 1:1 型黏土矿物均为由一个硅氧四面体片和一个铝氧八面体片交叠组成，所以仅有一半的基面是硅氧烷型表面。硅氧四面体中的硅被低价的铝同晶置换或者铝氧八面体中的铝被低价的镁或亚铁置换，均将产生过剩的负电荷，从而导致硅氧烷表面的电荷是永久负电荷^[1]。

Breemen 和 Wielemaker^[82]提出矿物的缓冲能力取决于释放至溶液中的阳离子和阴离子的数量，即矿物与外界 H^+ 、 OH^- 的离子交换量，同时揭示了在酸性条件下，三水铝石的缓冲强度高于高岭石，在 pH 5.5 以上，水铝英石的缓冲能力大于高岭石。Jeon 和 Nam^[54]在研究酸或碱对黏土矿物的位点密度和表面酸度的影响中，阐明了高岭石和蒙脱石的滴定曲线变化较大的原因，在很大程度上是由外圈位点反应决定的而不是由内圈位点决定。Wang 等^[81]在探究不同深度可变电荷土壤酸碱缓冲能力中得出，高岭土是可变电荷土壤的主要成分，与其电荷零点呈负相关。Jalali 和 Moradi^[83]在探究土壤性质对其酸碱缓冲能力的贡献中揭示，黏土矿物含量占比虽小，但对土壤酸碱缓冲能力起着十分重要的作用。但 Nguyen^[84]通过研究不同组分对越南东南部淋溶土酸碱缓冲能力的作用，发现由于土壤中黏土百分比含量低且土壤中主要黏土矿物是低活性的高岭石，与绿泥石和蒙皂石等其他黏土矿物相比，其对酸碱缓冲能力的贡献较小。Sokolova 等^[85]通过定量研究各组分对土壤酸碱缓冲能力的贡献，证实由于矿物的比表面积小且羟基在高岭石颗粒表面的脱质子贡献率较低，从而导致高岭石表面羟基基团的质子化反应仅占总缓冲量的 2%~3%。而 Wang 等^[86]认为在所有硅酸盐矿物中蛭石的电荷密度最大，因此决定着土壤的酸碱缓冲容量。总而言之，黏土矿物对土壤酸碱缓冲能力的影响因土壤类型不同而表现出不同程度的影响。

4.2 氧化物

在可变电荷土壤中，各类氧化物的含量高、电荷可变性大，是导致可变电荷土壤电荷性质与永久电荷土壤性质存在差异的基本原因^[1]。其中游离铁、铝氧化物是土壤正电荷的主要载体^[25]。Chatman 等^[87]通过开展表面位点相互作用对赤铁矿表面电位滴定

的影响研究,证实表面位点相互作用是由金属氧化物的表面电位聚集现象所造成,揭示了金属氧化物在酸碱缓冲体系中对表面电位变化所起的主要作用。Sokolova等^[85]在探究不同组分对土壤酸碱缓冲贡献的研究中证实,非硅酸盐 Fe/Al 化合物是控制酸碱缓冲值的最重要因素之一。Wang等^[81]通过开展红壤组分含量与酸碱缓冲能力的研究揭示 Fe、Al 含量与红壤表面位点浓度呈负相关关系。Hou等^[48]在 Mg-Fe 水滑石类化合物的零点电荷研究中发现, Mg-Fe 水滑石类化合物的 PZNC 值随着样品中 Fe³⁺ 含量的降低而增加, Nguyen^[84]也揭示了由于在酸性土壤中需大量的碱与体系中的 Al³⁺ 及其水解产物中和,所以 Al³⁺ 与土壤酸碱缓冲能力呈正相关。Latifah等^[88]通过比较堆肥前后 Ca、Mg、K 和 Na 的含量,证实金属氧化物含量提高促进土壤酸碱缓冲能力增强。

Jalali 和 Moradi^[83]在石灰性土壤的酸碱缓冲能力研究中证实,方解石可能是这些土壤中的主要缓冲组分,并进一步通过化学平衡模型成功地预测了基于方解石溶解的 pH 滴定曲线,表明石灰性土壤中酸性缓冲作用归因于方解石的溶解。研究证实,当土壤中 CaCO₃ 含量较高时土壤将具有较强的酸缓冲性能^[89],而重金属的存在会普遍降低土壤的酸碱缓冲能力^[90]。Kosmulski^[13]在对金属氧化物电荷零点的综述中指出,铅(Pb)氧化物的 PZC 随其氧化性的增强而下降,而 Fe 氧化物的 PZC 随其氧化性的增加而增加,相比之下,钴(Co)、锰(Mn)和锡(Sn)氧化物的 PZC 受其氧化性的影响较小。Faria等^[62]利用电位滴定法研究 Ni+Co 混合氧化物的表面性质,证实 PZC 不受氧化物表面 Ni、Co 成分变化的影响。

4.3 有机质

腐殖质每千克可带 2~5 摩尔负电荷,所以对土壤胶体的负电荷有重要的贡献^[1]。土壤有机质含有丰富的羟基和酚羟基等活性基团,当上述基团以阴离子形式存在时,可与 H⁺ 反应,对外源酸起缓冲作用^[91]。多数研究表明,有机质对酸碱缓冲能力起主导作用:例如 Anderson 和 Sposito^[26]阐释了有机质对可变电荷土壤电荷性质 PZNC 的影响最为显著,高岭石和其他金属氧化物次之;Borgnino等^[49]揭示沉积物的净电荷是由带负电荷的矿物及表面有机物

涂层的存在所控制的,说明矿物和有机质官能团对沉积物酸碱表面性质有显著影响;Sokolova等^[85]在开展不同反应类型对土壤酸碱缓冲的贡献研究中揭示了酸缓冲能力与有机物含量之间存在密切的相关性;Wang等^[81]利用电位滴定法研究不同深度可变电荷土壤的酸碱缓冲能力,发现有机质与电荷零点呈正相关,对红壤酸碱缓冲能力起着主导作用;Yang等^[92]利用电位滴定法测量 12 种非石灰性土壤的酸碱缓冲能力,发现土壤阳离子交换量(CEC)和有机物(OM)含量影响石灰酸碱缓冲能力,并建立了相关函数关系。Latifah等^[88]在探究堆肥处理对热带酸性土壤酸碱缓冲能力的影响中发现,由于在堆肥中弱酸性官能团的存在有利于有机质作为有效的缓冲液,所以腐殖酸能提高土壤的酸碱缓冲能力。Zhang等^[89]证实施肥降低石灰性土酸碱缓冲能力归因于有机质与碳酸钙对土壤酸碱缓冲能力的间接影响。富里酸富含有机官能团能有效提高土壤的酸碱缓冲能力^[93],因此,向土壤中添加富里酸在提升土壤 pH 的同时也提高了土壤的酸碱缓冲容量^[94]。综上,土壤作为一个复杂体系,其酸碱缓冲能力来自物理层面和化学层面等多种因素的复合结果。

4.4 其他影响因子

除可溶性盐、金属氧化物、层状硅酸盐矿物、有机质等样品成分对酸碱缓冲能力存在一定的影响外,环境因子也对酸碱缓冲体系存在影响。不少研究者着重开展了温度对可变电荷矿物表面酸碱性质的影响研究:如 Tertre等^[40]在开展高岭石和钠蒙脱石表面性质的研究中发现,在 25~60℃ 范围内,温度对黏土矿物的净质子电荷零点无明显影响;Rozalén等^[71]用电位滴定法研究了钾蒙脱石在 25、50 和 70℃ 下的表面化学性质,证实温度对表面电荷的影响很小;Duc等^[75]探究了温度对钠蒙脱石表面电荷的影响,阐明温度对钠蒙脱石的滴定结果无明显影响;Finck等^[95]利用电位滴定法研究了温度对二磷酸铝表面酸性的影响,结果表明零电荷点和表面位点密度在 25~90℃ 之间均保持恒定。由此可见,在表面性质及热稳定性较好的纯黏土矿物研究中,温度对研究体系的酸碱缓冲能力的影响较小,但在稳定性较差、成分较复杂的研究体系中,温度将直接影响其酸碱缓冲能力。如 Ward 和 Brady^[60]在对高岭石表面化学性质的相关研究中发现,在一定的

pH 条件下,随着温度的升高,表面电荷的负电荷越来越大,表现为脱质子和钠络合平衡常数的增加。Wen 等^[43]证实了温度升高会促使可变电荷土壤表面质子化/去质子化区间相应增大,进而导致电位滴定所得的表现电荷零点随温度升高而降低。总体而言,温度对纯黏土矿物的影响较小,但对可变电荷土壤仍有一定影响。

此外,土壤胶体的结构、浓度等对土壤酸碱缓冲能力也存在一定的影响。首先,胶体粒子自身结构对酸碱缓冲能力有一定的影响:Brjeuwsmaa 和 Lyklema^[66]揭示表面孔隙越多,表面电荷的实际值通常越高,表面孔隙度甚至较其化学成分更重要;Tang 等^[96]在 SiO₂ 多晶体的表面化学性质研究中证实表面位点密度影响 PZC;除此之外,反应体系的胶体浓度,即体系的固相与液相的比例对体系酸碱缓冲能力也存在影响。相关研究证明,适当提高固液比能保证滴定曲线的重现性。例如 Duquette 和 Hendershot^[38]证实了在较高固液比下,滴定曲线的重现性高。Wen 等^[43]发现土壤 $pH_{O=0}$ (表面电荷为零时所对应的 pH) 随固液比的增加而逐步减小,随后趋于稳定。总而言之,土壤的主要组成成分(黏土矿物、氧化物、有机质等)是可变电荷土壤酸碱缓冲能力的主要影响因子,土壤/矿物的结构直接影响体系的酸碱缓冲能力,外部环境因子的改变也将间接影响可变电荷土壤的酸碱缓冲能力。

5 结论与展望

开展可变电荷土壤酸碱缓冲特性的研究对解析南方可变电荷土壤加速酸化的微观机制、完善可变电荷土壤酸化理论体系、保持土壤资源的可持续利用具有重要的现实意义。今后相关研究可从以下几个方面展开:

(1) 电位滴定法的标准化研究。较多的学者专注于氧化物、黏土矿物、复杂土壤 PZC 的相关研究,因其各自设置的电位滴定条件各异,导致实验结果之间缺乏可比性,今后应加强电位滴定法的标准化研究,构建适用于各种类型土壤的标准酸碱电位滴定法。

(2) 表面络合模型在可变电荷土壤体系中的适用性研究。表面络合模型已被成熟运用于简单氧化物、纯黏土矿物表面特性研究中,但其在复杂土壤

体系中的适用性仍存在一定的争议。今后的研究应尝试验证能否通过多种表面络合模型的联用实现土壤酸碱缓冲能力的准确定量评估及预测。

参考文献 (References)

- [1] Yu T R. Chemistry of variable charge soils[M]. New York: Oxford University Press, 1998.
- [2] Xu R K, Li J Y, Jiang J. Progresses in research on special chemical phenomena and their mechanisms in variable charge soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 2014, 51 (2): 207—215. [徐仁扣, 李九玉, 姜军. 可变电荷土壤中特殊化学现象及其微观机制的研究进展[J]. 土壤学报, 2014, 51 (2): 207—215.]
- [3] Yu T R, Ji G L, Ding C P. Electrochemistry of variable charge soils[M]. Beijing: Science Press, 1996. [于天仁, 季国亮, 丁昌璞. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.]
- [4] Kosmulski M. Surface charging and points of zero charge[M]. Boca Raton: CRC Press, 2009.
- [5] Kosmulski M. pH-dependent surface charging and points of zero charge II. Update[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 275 (1): 214—224.
- [6] Kosmulski M. pH-dependent surface charging and points of zero charge: III. Update[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 298 (2): 730—741.
- [7] Kosmulski M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 337 (2): 439—448.
- [8] Kosmulski M. The pH-dependent surface charging and points of zero charge: V. Update[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 353 (1): 1—15.
- [9] Yu T R. Establishment and development of soil electrochemistry[J]. Soils, 1999, 31 (5): 231—254. [于天仁. 土壤电化学的建立与发展[J]. 土壤, 1999, 31 (5): 231—254.]
- [10] Yu T R. Variable charge soils[J]. Chinese Journal of Soil Science, 1981, 13 (5): 41—45. [于天仁. 可变电荷土壤[J]. 土壤通报, 1981, 13 (5): 41—45.]
- [11] Xu J M, Jiang X, Liu F, et al. Soil chemistry science in China and its perspective[J]. Acta Pedologica Sinica, 2008, 45 (5): 817—829. [徐建明, 蒋新, 刘凡, 等. 中国土壤化学的研究与展望[J]. 土壤学报, 2008, 45 (5): 817—829.]
- [12] Cheng P F, Wang Y, Li F B, et al. Progresses in research on surface acid-base properties of variable charge soils and their models[J]. Acta Pedologica Sinica, 2019, 56 (3): 516—527. [程鹏飞, 王莹, 李芳柏, 等. 可变电荷土壤表面酸碱性质与模型研究进展[J]. 土壤学报, 2019, 56 (3): 516—527.]
- [13] Kosmulski M. Isoelectric points and points of zero charge

- of metal (hydr) oxides: 50 years after Parks' review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016, 238: 1—61.
- [14] Mattson S. Thelaws of soil colloidal behavior: Vi. Amphoteric behavior[J]. *Soil Science*, 1931, 32 (5): 343—366.
- [15] Schofield R K. Effect of pH on electric charges carried by clay particles[J]. *Journal of Soil Science*, 1950, 1 (1): 1—8.
- [16] Xu R K. Amelioration principles and technologies for acidified red soils[M]. Beijing: Science Press. 2013. [徐仁扣. 酸化红壤的修复原理与技术[M]. 北京: 科学出版社. 2013.]
- [17] Li S Z, Xu R K. Interaction of colloidal electrical double layers and simultaneous adsorption of cations and anions in variable charge soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46 (5): 948—952. [李素珍, 徐仁扣. 可变电荷土壤中胶粒双电层的相互作用与阴阳离子同时吸附[J]. 土壤学报, 2009, 46 (5): 948—952.]
- [18] Shen R F. Behavior of aluminum in soil-plant and plant adaptation mechanism[M]. Beijing: Science Press. 2013. [沈仁芳. 铝在土壤-植物中的行为及植物的适应机制[M]. 北京: 科学出版社. 2013.]
- [19] Naidu R, Kookana R S, Sumner M E, et al. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: A review[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26 (3): 602—617.
- [20] Barrow N J. Reactions with variable-charge soils[M]. The Netherlands: Springer. 1987.
- [21] Bolan N S, Naidu R, Syers J K, et al. Surface charge and solute interactions in soils[J]. *Advances in Agronomy*, 1999, 67 (8): 87—140.
- [22] Bolan N S, Adriano D C, Duraisamy P, et al. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. I. Effect of phosphate addition[J]. *Plant and Soil*, 2003, 250 (1): 83—94.
- [23] Uehara G, Gillman G. The mineralogy, chemistry, and physics of tropical soils with variable charge clays[J]. *Soil Science*, 1985, 139 (4): 380.
- [24] Qafoku N P, Ranst E V, Noble A, et al. Variable charge soils: their mineralogy, chemistry and management[J]. *Advances in Agronomy*, 2004, 84 (4): 159—215.
- [25] Li X Y. Soil chemistry and experimental guidance[M]. Beijing: China Agriculture Press, 1997. [李学垣. 土壤化学及实验指导[M]. 北京: 中国农业出版社, 1997.]
- [26] Anderson S J, Sposito G. Proton surface-charge density in soils with structural and pH-dependent charge[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1992, 56 (5): 1437—1443.
- [27] Parker J C, Zelazny L W, Sampath S, et al. A critical evaluation of the extension of zero point of charge (ZPC) theory to soil systems[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1979, 43 (4): 668—674.
- [28] Kriaa A, Hamdi N, Srasra E. Determination of point of zero charge of Tunisian kaolinites by potentiometric and mass titration methods[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2008, 55 (1): 53—61.
- [29] Tombácz E, Szekeres M, Kertész I, et al. pH-dependent aggregation state of highly dispersed alumina, titania and silica particles in aqueous medium[J]. *Progress in Colloid and Polymer Science*, 1995, 98: 160—168.
- [30] Lützenkirchen J, Preo T, Tomiši V, et al. Potentiometric titrations as a tool for surface charge determination[J]. *Croatica Chemica Acta*, 2012, 85 (4): 391—417.
- [31] Noh J S, Schwarz J A. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989, 130(1): 157—164.
- [32] Vakros J, Kordulis C, Lycourghiotis A. Potentiometric mass titrations: A quick scan for determining the point of zero charge[J]. *Chemical Communications*, 2002, 17: 1980—1981.
- [33] Sakurai K, Ohdate Y, Kyuma K. Comparison of salt titration and potentiometric titration methods for the determination of zero point of charge (ZPC) [J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1988, 34 (2): 171—182.
- [34] Bourikas K, Vakros J, Kordulis C, et al. Potentiometric mass titrations: Experimental and theoretical establishment of a new technique for determining the point of zero charge (PZC) of metal (hydr) oxides[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107 (35): 9441—9451.
- [35] Bourikas K, Kordulis C, Lycourghiotis A. Differential potentiometric titration: Development of a methodology for determining the point of zero charge of metal (hydr) oxides by one titration curve[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39 (11): 4100—4108.
- [36] Miyittah M K, Tsyawo F W, Kumah K K, et al. Suitability of two methods for determination of point of zero charge (PZC) of adsorbents in soils[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2016, 47 (1): 101—111.
- [37] Tournassat C, Grenèche J M, Tisserand D, et al. The titration of clay minerals[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 273 (1): 224—233.
- [38] Duquette M, Hendershot W. Soil surface charge evaluation by back-titration: I. Theory and method development[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1993, 57 (5): 1222—1228.
- [39] Szekeres M, Tombácz E. Surface charge characterization of metal oxides by potentiometric acid-base titration, revisited theory and experiment[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 414: 302—313.
- [40] Tertre E, Castet S, Berger G, et al. Surface chemistry of

- kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60°C: Experimental and modeling study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70 (18): 4579—4599.
- [41] Gao Y, Mucci A. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65 (14): 2361—2378.
- [42] Marchi G, Vilar C C, O'Connor G, et al. Surface complexation modeling in variable charge soils: Charge characterization by potentiometric titration[J]. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2015, 39(5): 1387—1394.
- [43] Wen X C, Wang Y, Cheng P F, et al. Surface charge properties of variable charge soils influenced by environmental factors[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 189: 105522.
- [44] Jiang J, Xu R K. Effects of ionic strengths on surface charge and zeta potential of three variable charges soils[J]. *Soils*, 2015, 47 (2): 422—426. [姜军, 徐仁扣. 离子强度对三种可变电荷土壤表面电荷和 Zeta 电位的影响[J]. *土壤*, 2015, 47 (2): 422—426.]
- [45] Cea M, Seaman J C, Jara A A, et al. Describing chlorophenol sorption on variable-charge soil using the triple-layer model[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 292 (1): 171—178.
- [46] Sadek H, Helmy A K, Sabet V M, et al. Adsorption of potential-determining ions at the aluminium oxide-aqueous interface and the point of zero charge[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1970, 27: 257—266.
- [47] Vlasova N M, Markitan O V. Effect of copper ions upon the sorption of amino acids onto a fumed silica surface[J]. *Adsorption Science and Technology*, 2007, 25 (1/2): 71—80.
- [48] Hou W G, Su Y L, Sun D J, et al. Studies on zero point of charge and permanent charge density of Mg-Fe hydroxalcite-like compounds[J]. *Langmuir*, 2001, 17(6): 1885—1888.
- [49] Borgnino L, Garcia M G, Hidalgo M V D, et al. Modeling the acid-base surface properties of aquatic sediments[J]. *Aquatic Geochemistry*, 2010, 16 (2): 279—291.
- [50] Douch J, Hamdani M, Fessi H, et al. Acid-base behavior of a colloidal clays fraction extracted from natural quartz sand: Effect of permanent surface charge[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 338 (1/3): 51—60.
- [51] Jolsterå R, Gunneriusson L, Forsling W. Adsorption and surface complex modeling of silicates on maghemite in aqueous suspensions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 342 (2): 493—498.
- [52] Liu W X, Sun Z X, Forsling W, et al. A comparative study of surface acid-base characteristics of natural illites from different origins[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 219 (1): 48—61.
- [53] Wang N, Du H H, Huang Q Y, et al. Surface complexation modeling of Cd (II) sorption to montmorillonite, bacteria, and their composite[J]. *Biogeosciences*, 2016, 13 (19): 5557—5566.
- [54] Jeon I, Nam K. Change in the site density and surface acidity of clay minerals by acid or alkali spills and its effect on pH buffering capacity[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9 (1): 9878.
- [55] Tan W F, Xiong J, Li Y, et al. Proton binding to soil humic and fulvic acids: Experiments and NICA-Donnan modeling[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 436: 1152—1158.
- [56] Avena M J, Koopal L K, Riemsdijk W H V. Proton binding to humic acids: Electrostatic and intrinsic interactions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 217 (1): 37—48.
- [57] Lalonde S V, Amskold L, Mcdermott T R, et al. Chemical reactivity of microbe and mineral surfaces in hydrous ferric oxide depositing hydrothermal springs[J]. *Geobiology*, 2007, 5 (3): 219—234.
- [58] Xiong J. Adsorption of Pb(II) to soil active components: chemical speciation modeling[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University. 2015. [熊娟. 土壤活性组分对 Pb(II) 的吸附及其化学形态模型模拟[D]. 武汉: 华中农业大学, 2015.]
- [59] Almeida V R, Szpoganicz B, Bonneville S. Potentiometric titration and out-of-equilibrium pH response of the biotite-water system[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2015, 26 (9): 1848—1860.
- [60] Ward D B, Brady P V. Effect of Al and organic acids on the surface chemistry of kaolinite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1998, 46 (4): 453—465.
- [61] Duc M, Gaboriaud F, Thomas F. Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 289 (1): 148—156.
- [62] Faria L A D, Prestat M, Koenig J F. Surface properties of Ni+Co mixed oxides: A study by X-rays, XPS, BET and PZC[J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 44: 1481—1489.
- [63] Bourg I C, Sposito G, Bourg A C M. Modeling the acid-base surface chemistry of montmorillonite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 312 (2): 297—310.
- [64] Tombácz E, Nyilas T, Libor Z, et al. Surface charge heterogeneity and aggregation of clay lamellae in aqueous suspensions[J]. *Progress in Colloid and Polymer Science*, 2004, 125: 206—215.
- [65] Xu M G, Ji G L. Studies on the interaction of ions with constant charge soils and variable charge soils I. Effects

- of co-existing cations and anions on adsorption of NO_3^- [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2001, 38(2): 204—221. [徐明岗, 季国亮. 恒电荷土壤及可变电荷土壤与离子间相互作用的研究 I. 共存离子对 NO_3^- 吸附的影响[J]. 土壤学报, 2001, 38(2): 204—221.]
- [66] Brjeuwsmaa A, Lyklema J. Interfacial electrochemistry of haematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [J]. *Discussions of the Faraday Society*, 1971, 52: 324—333.
- [67] Maneepong S, Wada S I. Stability of Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , and SO_4^{2-} surface complexes at synthetic goethite/aqueous electrolyte interfaces[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1991, 37(1): 141—150.
- [68] Heidmann I, Christl I, Leu C, et al. Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: Experiments and modeling[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 282(2): 270—282.
- [69] Huang K X, Xu Y, Lu W. A precise method for processing data to determine the dissociation constants of polyhydroxy carboxylic acids via potentiometric titration [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2017, 183(4): 1426—1438.
- [70] Zou X Z, Chen Y, Xie Z W, et al. Effect of ion-strength on the desorption of copper ions adsorbed by variable charge surface: Variable charge soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56(3): 672—681. [邹献中, 陈勇, 谢卓文, 等. 离子强度对可变电荷表面吸附性铜离子解吸的影响: 可变电荷土壤[J]. 土壤学报, 2019, 56(3): 672—681.]
- [71] Rozalén M, Brady P V, Huertas F J. Surface chemistry of K-montmorillonite: Ionic strength, temperature dependence and dissolution kinetics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 333(2): 474—484.
- [72] Wieland E, Stumm W. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25 °C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(9): 3339—3355.
- [73] Zou X Z, Xu J M, Zhao A Z, et al. Effects of ionic strength and pH on the interaction between Cu^{2+} and variable charge soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(6): 845—851. [邹献中, 徐建民, 赵安珍, 等. 离子强度和 pH 对可变电荷土壤与铜离子相互作用的影响[J]. 土壤学报, 2003, 40(6): 845—851.]
- [74] Huang P, Zhang J B, Zhu A N. Acid and alkali buffer capacity of typical fluvior-aquic soil in Huang-huai-hai plain[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2009, 8(11): 104—109.
- [75] Duc M, Carteret C, Thomas F, et al. Temperature effect on the acid-base behaviour of Na-montmorillonite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 327(2): 472—476.
- [76] Fan Q H, Guo Z J, Wu W S. Radionuclide sorption at solid-liquid surfaces: Models and applications[J]. *Progress in Chemistry*, 2011, 23(7): 1429—1445. [范桥辉, 郭治军, 吴王锁. 放射性核素在固液界面上的吸附: 模型及其应用[J]. 化学进展, 2011, 23(7): 1429—1445.]
- [77] Jara A A, Goldberg S, Mora M L. Studies of the surface charge of amorphous aluminosilicates using surface complexation models[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 292(1): 160—170.
- [78] Mangold J E, Park C M, Liljestrand H M, et al. Surface complexation modeling of Hg(II) adsorption at the goethite/water interface using the charge distribution multi-site complexation (CD-MUSIC) model[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 418: 147—161.
- [79] Xie J Y, Gu X Y, Tong F, et al. Surface complexation modeling of Cr(VI) adsorption at the goethite-water interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 455: 55—62.
- [80] Davis J A, Coston J A, Kent D B, et al. Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages[J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(19): 2820—2828.
- [81] Wang Y, Cheng P F, Li F B, et al. Variable charges of a red soil from different depths: Acid-base buffer capacity and surface complexation model[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 159: 107—115.
- [82] Breemen V N, Wielemaker W G. Buffer intensities and equilibrium pH of minerals and soils: I. The contribution of minerals and aqueous carbonate to pH buffering[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1974, 38(1): 55—60.
- [83] Jalali M, Moradi A. Measuring and simulating pH buffer capacity of calcareous soils using empirical and mechanistic models[J]. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 2020, 66(4): 559—571.
- [84] Nguyen T. The pH buffering capacity of Acrisols under cassava production in southeastern Vietnam, Chau Thanh district[J]. *Soil Use and Management*, 2018, 34(4): 554—562.
- [85] Sokolova T A, Tolpeshta I I, Rusakova E S. Contributions of separate reactions to the acid-base buffering of soils in brook floodplains (Central Forest State Reserve) [J]. *Eurasian Soil Science*, 2016, 49(4): 399—411.
- [86] Wang X, Tang C, Mahony S, et al. Factors affecting the measurement of soil pH buffer capacity: approaches to optimize the methods: Method to measure soil pH buffer capacity[J]. *Eurasian Soil Science*, 2015, 66(1): 53—64.
- [87] Chatman S, Zarzycki P, Preočanin T, et al. Effect of surface site interactions on potentiometric titration of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) crystal faces[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 391: 125—134.
- [88] Latifah O, Ahmed O H, Majid N M A. Soil pH buffering capacity and nitrogen availability following compost application in a tropical acid soil[J]. *Compost Science*

- and Utilization, 2018, 26 (1): 1—15.
- [89] Zhang Y, Zhang S, Wang R, et al. Impacts of fertilization practices on pH and the pH buffering capacity of calcareous soil[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2016, 62 (5/6): 432—439.
- [90] Najafi S, Jalali M. Effect of heavy metals on pH buffering capacity and solubility of Ca, Mg, K, and P in non-spiked and heavy metal-spiked soils[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, 188 (6): 342.
- [91] Jiang J, Xu R K, Zhao A Z. Determination of pH buffer capacity of acid red soils by acid-base titration[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006, 37 (6): 1247—1248. [姜军, 徐仁扣, 赵安珍. 用酸碱滴定法测定酸性红壤的 pH 缓冲容量[J]. *土壤通报*, 2006, 37(6): 1247—1248.]
- [92] Yang Y, Wang Y, Peng Y, et al. Acid-base buffering characteristics of non-calcareous soils: Correlation with physicochemical properties and surface complexation constants[J]. *Geoderma*, 2020, 360: 114005.
- [93] Dou S. *Soil organic matter*[M]. Beijing: Science Press, 2010. [窦森. *土壤有机质*[M]. 北京: 科学出版社, 2010.]
- [94] Pan X Y, Shi R Y, Hong Z N, et al. Effect of fulvic acid on ameliorating soil acidity and pH buffering capacity of two Ultisols [J]. *Soils*, 2020, 52 (4): 685—690. [潘晓莹, 时仁勇, 洪志能, 等. 富里酸对红壤酸度的改良及酸化阻控效果[J]. *土壤*, 2020, 52 (4): 685—690.]
- [95] Finck N, Drot R, Mercier-Bion F, et al. Temperature effects on the surface acidity properties of zirconium diphosphate[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007, 312 (2): 230—236.
- [96] Tang C H, Zhu J X, Li Z H, et al. Surface chemistry and reactivity of SiO₂ polymorphs: A comparative study on α -quartz and α -cristobalite[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 355: 1161—1167.

(责任编辑：陈荣府)