

## 问题讨论



# 关于土壤可变电电荷数量和表现的讨论

陈家坊

(中国科学院南京土壤研究所)

在70年代,人们根据土壤粘粒矿物的表面结构特性,把土壤粘粒表面分为硅氧烷表面和水合氧化物型表面两类。前者由底面氧离子层紧接硅离子层所组成,属非极性的疏水表面,但具有永久电荷;后者是一种极性表面,也称羟基化表面,常以 $M-OH$ 表示,式中 $M$ 为铁、铝、锰、硅等离子。土壤粘粒中各种氧化物及其水合物、水铝英石类以及层状硅酸盐的边面,其表面特性均属 $M-OH$ 表面。

羟基化表面上质子的缔合和解离以及表面离子化是发生可变电电荷的重要机理,而活性羟基可以释放则是这类表面发生配位体交换的根本原因。羟基上的质子与重金属离子发生内层交换,则是该表面对重金属离子偏好的重要机理之一。总之,土壤中可变电电荷的发生及其对多价含氧酸根和氟离子以及对重金属离子的专性吸附现象,都是发生在羟基化表面上的。因此这是土壤中具有重要作用的一类表面。但从实际考察,关于这类表面上的可变电电荷的数量及其表现,则存在一些尚商榷的问题,这也是众所周知的。本文拟引用一些现象包括相悖的现象,以便提出问题,虽有所讨论,但欲解决问题,则有赖于进一步的研究。

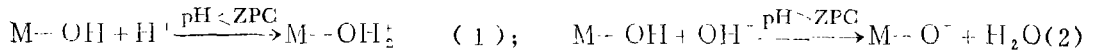
## 一、羟基化表面的亚类型

水合氧化物型表面的重要特性,就是表面电荷数量和电性的可变性,并因矿物组分而异。据此,则可能把羟基化表面(或可变电电荷表面)进一步分为两种电荷性质不同的亚表面。据研究,常见土壤 $pH$ 范围内, $Si-OH$ 因其电荷零点(ZPC)在 $pH2.0$ 左右,只能发生可变负电荷;相反的, $Fe-OH$ 和 $Al-OH$ 则因ZPC在 $pH7-8$ 或再高一点,它们基本上只能发生可变正电荷。如欲使 $Fe-OH$ 和 $Al-OH$ 表现出双电性,只有把体系 $pH$ 提高到 $9-10$ 时,才可能发生可变负电荷。因此, $Si-OH$ 称为低ZPC亚表面, $Fe-OH$ 和 $Al-OH$ 称为高ZPC亚表面,氧化锰则介乎两者之间,因其ZPC变动在 $pH1.5 \pm 0.2$ 至 $pH7.3 \pm 0.2$ <sup>[1]</sup>。不过,作为土壤粘粒的组成,在多数土壤中氧化锰的含量多在1%以下。对于水铝英石类、埃洛石以及热带和亚热带地区的红黄壤类土壤,上述两种亚表面则是同时存在<sup>[2-5]</sup>。

当然,两种电性不同的表面并存,并不是双电性的表现。而所谓净电荷者(常为净负电荷),在自然情况下仅是一个计算值而已。但当分散体系处在电场时,此值则用来断定体系中分散相(即颗粒)发生电泳现象所需的 $pH$ 值及在该 $pH$ 下电泳的方向。

## 二、可变电电荷的数量问题

羟基化表面的电荷特性,特别是可变电电荷的数量,受多种因素的影响。首先是体系的 $pH$ 值,如(1)(2)两式所示,它决定着羟基化表面的电荷符号和数量,是可变电电荷发生的主要机理,故这类表面又称可变电电荷表面。



其次, 羟基化表面对多价含氧酸根(如磷酸根)的专性吸附, 也可以增加可变负电荷的数量, 且与吸磷量呈极显著的正相关<sup>[6]</sup>; 其增加的负电荷量( $\Delta CEC$ ), 可以作为土壤电荷特征的指标<sup>[7]</sup>。这种情况在自然土壤, 特别是农业土壤则是常遇的。

影响可变负电荷数量的另一个因素, 就是电解质浓度和永久电荷, 特别在对可变负电荷定量上的影响, 这都是令人困惑不解的问题。

### (一) 电解质对可变电荷数量的影响

在电解质存在的情况下, 即便是简单的 1:1 型电解质(如 NaCl), 都将导致 M—OH 表面为了保持与 Helmholtz 层的电荷平衡, 必然引起其外层的离子化, 从而产生可变电荷<sup>[8]</sup>。这也是可变电荷发生的另一种机理。但在自然界中, 土壤溶液中电解质浓度通常都是极低的, 特别是热带和亚热带地区土壤。因此对可变电荷数量的影响是不明显的。但在实验室中则完全是另一回事了。根据 Gouy—Chapman 原理推导的电解质浓度( $n$ , 离子数/厘米<sup>3</sup>)对可变电荷密度( $\delta_v$ )的影响, 并假设其条件是: 支持电解质为 1:1 型, 体系 pH 与 ZPC( $pH_0$ )之差少于 1 个 pH 单位, 永久电荷很少时, 则上述影响可以用以下简式表示之<sup>[9]</sup>:  $\delta_v = 1.67 \times 10^{-9} n^{1/2} (pH_0 - pH)$  (3) 研究表明, 该式实用性不广, 难以据此估量电解质浓度对可变

电荷量的影响。因为这种影响还因土而异, 而(3)式中( $pH_0 - pH$ )项又远远不足以反映土壤间的差异的。据测定, 土壤溶液的离子强度( $I$ )常少于 0.005(pH 4.3—6.8 时), 据(3)式, 此种强度的影响是不大的。而实验室的研究表明, 当  $I$  在 0.001 至 1.0 时, 可变电荷量与  $\sqrt{I}$  呈直线正相关, 但其斜率却因土而异。在供试土壤中, 有的在离子强度从 0.001 增至 1.0 时, 可变负电荷量仅增加百分之几, 其影响不大, 可以忽略, 但多数供试土壤则增加百分之几十到百分之几百, 影响显著<sup>[10]</sup>。作为电荷特征的指标之一的可变负电荷量( $CEC_v$ )的测定<sup>[7]</sup>, 仍然未能消除测定中电解质的影响。表明实验室测定的可变负电荷数量与实际情况之间存在的差距是不易估算的。所以可变负电荷(也包括可变正电荷)的测定量, 虽然反映了 M—OH 表面的一种特性, 但用这一数值考察实际问题时, 例如去阐述提高土壤 pH 可以提高其保肥能力等, 实在是难为依据的。

### (二) 永久电荷的影响

研究自然土壤的 pH—电荷曲线, 并据此计算其永久负电荷和可变负电荷数量时, 也会遇上一些困难的问题。图 1 所示为砖红壤(玄武岩风化物质发育的)以及分别由第四纪红土(Q)和花岗岩风化物质(G)发育的红壤的粘粒的 pH—电荷曲线<sup>[3]</sup>。

图 1 表明, 3 个供试土样的粘粒都有可变电荷的存在, 而且还是两种亚表面类型并存。如果按永久电荷是不受体系 pH 制约的原则, 利用图 1 测算砖红壤粘粒的永久负电荷约为 4 厘摩尔(-)/公斤。pH 从 4.1 下降到 3.2 时, 负电荷量减少 0.9 厘摩尔(-)/公斤<sup>[3]</sup>, 此时溶液中  $H^+ : NH_4^+$  的摩尔比约为 1:330, 其影响之深是令人费解的。图 1(a)所示的红壤(G)则显出一平缓曲线, 其较平缓处(pH 3—6) 3 个点电荷量的相对差异也达 8% 和 11%, 看来也非仅是误差之故, 不宜作为“恒值”估算为永久负电荷。

从高 ZPC 亚表面类型看, 其 pH—正电荷曲线表明, 除红壤(Q)之外, 砖红壤和红壤(G)对  $Cl^-$  离子的吸附量均与 pH 呈极显著的负相关, 其相关系数分别为 -0.990 ( $n=6$ ) 和 -0.992 ( $n=7$ )。它们的正电荷零点则分别为 pH 7.3 和 pH 7.7, 红壤(Q)则约为 6.5, 似与 Fe—OH 的

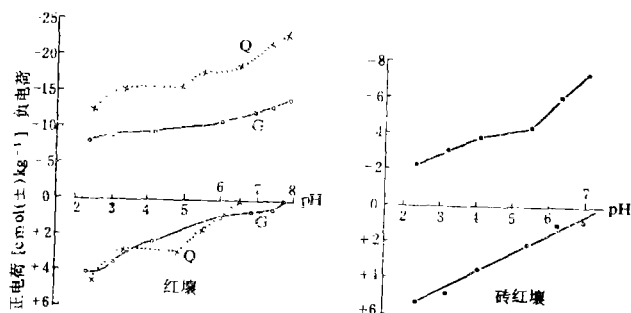


图1 红壤和砖红壤(<1微米)的pH—电荷曲线

ZPC接近。但图中pH—负电荷曲线并不相交于pH线。如上所讨论中,红壤(Q)的永久负电荷的测算原则,可以认为pH4.9以下不存在可变负电荷,也即该表面的ZPC约为pH4.9,如作为Si—OH亚表面,则其ZPC高达PH4.9实属罕见。

当然,永久电荷估算不确,可变负电荷量也就难以算清楚了。

其次,有人建议测定阳离子交换量(CEC)时所用电解质溶液的pH调节至供试土壤的ZPC,那么就不会发生可变负电荷,所测得的CEC当然就可以作为永久负电荷的数量<sup>[11]</sup>。但是正如许多资料所证明的,土壤粘粒矿物是多组分的,电荷零点仅是表观值,其实是净电荷零点(ZPNC)或滴定零点(ZPTC)。而以BaCl<sub>2</sub>处理氢质土以测定永久负电荷(CEC<sub>p</sub>)的方法<sup>[7]</sup>,其可变负电荷表面对Ba<sup>2+</sup>的专性吸附的影响,似也无法避免,也难估算其数量。

总之,对于普遍带有少量永久负电荷的红壤类土壤,目前通用的电荷区分和定量的方法是可行的,但在计量上仍如图1所示是经验性的。因此,永久负电荷和电解质浓度对可变电荷定量的影响,仍然是值得进一步研究的。

### 三、可变负电荷吸附的阳离子解吸特点

如(2)式所示,可变负电荷吸附阳离子的机理,是否与永久电荷一样是静电吸引,似可商榷,但其阳离子的解吸却有其自身的特点。因为可变负电荷的产生主要决定于体系的pH,欲使其吸附性阳离子经交换反应而解吸,其首要条件就是使解吸体系的pH保持在使(2)式反应向右进行的需要上,否则,被吸附的阳离子就经水解而进入液相。

当选用不同pH的M NH<sub>4</sub>Cl溶液用常规操作测定红壤等试样的CEC,并把M NaCl提取液分为两份,分别用蒸馏法和甲醛法测定其中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>离子时,则可以看到所有甲醛法测得的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>离子数量均明显地低于蒸馏法<sup>[12]</sup>。表明NaCl提取液中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>离子有两种形态存在,即NH<sub>4</sub>Cl和NH<sub>4</sub>OH。蒸馏法对这两种形态均能测出,而甲醛法只能测出NH<sub>4</sub>Cl的数量。从而表明吸附性铵的解吸存在两种机理,即交换反应(其产物为NH<sub>4</sub>Cl)和吸附性铵的水解(产物即为NH<sub>4</sub>OH)。而后者还与试样用氯化铵溶液处理时的pH呈显著的正相关。此外,用中性KCl和pH8.3的醋酸钾溶液处理赤红壤,使之成为钾离子饱和的试样,而后分别与含有15.4毫摩尔的NH<sub>4</sub>Cl溶液相混和并用蒸馏法测定。结果表明,中性KCl处理的土样未见铵离子馏出,而pH8.3醋酸钾处理的,则馏出4.9毫摩尔的铵离子,表明后一处理的试样含有易于水解的吸附性钾,在稀NH<sub>4</sub>Cl溶液中水解成KOH,而使NH<sub>4</sub><sup>+</sup>被蒸馏而出。以CO<sub>2</sub>进行的吸附

试验亦证明了交换性钾水解产物KOH的存在〔12〕。这也证明水解作用是红壤类土壤吸附性阳离子解吸的机理之一。而吸附性铵可水解的数量还与土壤的氧化铁含量密切相关〔12〕。大量测定结果也表明,红壤类土壤的有效阳离子交换量与吸附性铵总量( $CEC_{NH_4}$ )的比值与氧化铁含量呈显著的反相关〔13〕。可是在吸附试验条件下似乎没有使氧化铁表面( $Fe-OH$ )产生可变负电荷的可能性,即使有也是为数不多〔2〕。再与图1比较,我们就可以感到这两种现象中的 $M-OH$ 表面其 $M$ 所代表的离子似乎是不同的。而从这种水解引起吸附性阳离子的解吸,来判断其吸附机理似非静电吸引或为甚弱的吸引。

业已证明, $M-OH$ 的羟基可与 $F^-$ 进行配位体交换,且在交换之后的水解性酸(可滴定酸)也随之消失〔14〕,而此部分酸又与可变负电荷量相关〔11〕,并以此原理设计了可变负电荷量( $CEC_v$ )的测定方法〔7〕。同理,可变正电荷似应表现出“可滴定碱”,如若能设计1个测定方法,则 $pH$ -电荷曲线上计算的困难似可望得以解决。

总之,可变电荷表面或羟基化表面,从合成的氧化铁、合成的或自然的无定形硅酸铝来说,其电化学性质都是较为清楚的,虽然仍有可变电荷量的测定问题,但联系到带可变电荷的土壤来说,由于矿物组分多和永久负电荷的存在,使许多现象混在一起而难以区分。比方, $M-OH$ 表面中 $M$ 离子不同时,其作为路易斯酸的 $pK_a$ 也是不同;如作为路易斯碱又是如何表现等等,都是与可变电荷的发生及其特性相关的问题,也都是有待进一步研究的课题。

#### 四、可变电荷与缓冲性能

土壤具有对酸的缓冲性能,其主要机理是溶液中 $H^+$ 与交换性盐基的交换反应,其缓冲容量则与 $CEC$ 密切相关。评价可变负电荷对此的贡献就较为困难,如(三)节所述,可变负电荷所吸附的基性阳离子可能经水解而进入溶液,并中和溶液中的 $H^+$ 离子,虽起缓冲作用,但其机理却是中和作用而非交换反应。不过关键问题是可变负电荷的产生要求土壤体系的 $pH$ 应当大于其 $ZPC$ 。在自然条件下,酸性土壤的可变负电荷量估计不会很高,更不能根据 $pH$ -电荷曲线(图1)上的 $pH7.0$ 时所提供的可变负电荷来评价其对土壤 $CEC$ 的贡献。因为这对酸性土壤是无用的。例如,施用石灰虽能提高土壤的 $CEC$ ,而增加对酸的缓冲能力,但事实上,在土壤 $CEC$ 提高前,石灰就已中和了土壤溶液中的酸度。

$M-OH$ 表面对 $H^+$ 离子的缓冲性的另一机理,就是通过如(1)式所示的方式,使其表面产生可变正电荷,但从图1可以估算,在自然情况下的土壤 $pH$ 范围内,可变负电荷对缓冲作用的贡献远比质子变为可变正电荷的贡献为大。如欲使这一机理在缓冲容量上有所贡献,达到可评价的水平时,那么土壤就要成为强酸性了。

此外,土壤对碱性物质的缓冲能力,除交换性酸之外,水解性酸亦是重要的,并初步了解到了水解性酸与 $M-OH$ 表面相关的〔14〕。

#### 五、小 结

以上各节仅是提出了有关可变电荷的定量及其特性和表现等方面一些偏离的或相悖的现象,但都表明人们对可变电荷知识还留有許多缺口,有待研究。例如认真研究(1)或(2)式的平衡常数及其与 $M$ 离子的种类和电解质条件等的关系,包括与可滴定酸或“可滴定碱”的关系,以便为消除电解质浓度对可变电荷量的影响,或为建立预测方法提供可能的途径,即使不能消除时,也可以为建立指令性的可变电荷量的测定方法提供理论依据。

### 参 考 文 献

- [1] Healy, T. w., Herring, A. P. and Fuerstenau, D. W., J. Colloid and Interface Sci., 21:435—444 1966.
- [2] 汤丽雅、陈家坊, 土壤胶体中氧化物表面性质的初步研究. 土壤学报, 24: 306—312, 1987.
- [3] 张效年、蒋能慧, 土壤电化学性质的研究, III 红壤胶体的电荷特征. 土壤学报, 12: 120—130, 1964.
- [4] Perrott, K. W., Clays and Clay Mineral. 25:417—421, 1977.
- [5] Theng, B. K. G. et al., Clays and Clay Mineral. 30: 143—149, 1982.
- [6] Mekar, J. and Uehara, G., Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36: 296—300, 1972.
- [7] Mehlich, A., Trans. 7th Intern. Conger. Soil Sci., 2: 292—302, 1960.
- [8] Davis, J. A., James, R. U. and Leckie, J. O., J. Colloid and Interface Sci., 63: 480—499, 1978.
- [9] Uehara, G. and Gillman, G. P., Soil Sci. Soc. Am. J., 44: 250—252. 1980.
- [10] Black, A. S. and Campbell, A. S., J. Soil Sci., 33: 249—262, 1982.
- [11] 袁朝良, 土壤胶体的电荷区分, 土壤胶体, 第二册(熊毅等编著。)350—413页, 科学出版社, 1985.
- [12] 陈家坊、高子勤, 中国某些红黄壤中吸附性铵的特性及其与土壤性质的关系, 土壤学报, 7: 78—84, 1959.
- [13] 陈家坊, 土壤阳离子交换容量和组成, 土壤分析化学(于天仁、王振权主编), 192—233页, 科学出版社, 1988.
- [14] 何群、陈家坊, 土壤胶体表面羟基释放的初步研究, 土壤学报, 21: 401—409, 1984.

(上接第46页)

表 7 PEO 法所得结果与标准结果的比较(单位: %)

方 法	烧 失 量	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
PEO	12.77	55.91	4.30	13.10	6.53	2.17	0.55	0.073	1.91	1.56	0.378
法	12.75	55.63	4.24	12.85	6.51	2.27	0.55	0.073	1.91	1.56	0.378
结	12.94	55.95	4.15	13.36	6.82	2.27	0.55	0.073	1.91	1.56	0.378
果											
标准结果	—	55.43	4.25	12.96	6.70	2.16	0.60	0.067	1.89	1.48	0.367

许范围内。

### 三、操作方法

土壤样本经碳酸钠熔融后,把熔块倒入烧杯中,加 8 摩尔/升盐酸 40 毫升,待熔块完全溶解,移至水浴锅中,使溶液蒸至 15 毫升左右<sup>①</sup>。把烧杯取出冷至室温,加入 0.1% PEO 溶液 5 毫升,轻轻搅拌使硅酸絮固,放置约 5 分钟左右,加 10 毫升左右蒸馏水稀释、过滤,溶液注入 250 毫升容量瓶中,用 5% HCl 冲洗烧杯和漏斗中的沉淀 5—6 次,再用蒸馏水洗至无铁离子反应。最后用蒸馏水定容至 250 毫升,供测定其它元素用。漏斗上的二氧化硅沉淀,放入白金坩埚中,经 900—920℃ 灼烧后,冷却、称重,得到二氧化硅重量。

0.1% PEO 溶液的配制:称 0.1 克 PEO 试剂加入 100 毫升蒸馏水中,搅拌,待试剂溶解后,即可使用(由于 PEO 较难溶解,可搅搅停停,配后第二天再用)。

本方法在土壤样本全量分析以及土壤标准样本分析结果的比较试验中,没有发现对其它元素产生干扰现象,所得分析结果符合要求。与动物胶脱硅方法相比,具有简便,效率高的优点。

### 参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所编:土壤理化分析.上海科技出版社,1987.
- [2] 李庆远等编:土壤分析法.科学出版社,1958.
- [3] L. M. 杰克逊著,蒋柏藩等译:土壤化学分析.科学出版社,1964.

<sup>①</sup> 笔者试验证明,溶液在水浴锅上蒸发至 25 毫升到湿盐状之间,二氧化硅的分析结构均符合要求。如果不经过加热蒸发,溶液很难过滤。为便于分析时掌握,故取蒸至 15 毫升左右。