

Cs⁺ 离子吸附法测定土壤和矿物的永久负电荷^①

姜 军¹, 徐仁扣¹, 赵安珍¹, 王晓洁²

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室 (中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008;

2 南京林业大学森林资源与环境学院, 南京 210037)

Cs⁺ Adsorption Method to Determinate Permanent Negative Charge of Soils and Minerals

JIANG Jun¹, XU Ren-kou¹, ZHAO An-zhen¹, WANG Xiao-jie²

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China;

2 College of Resource and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

摘要: 离子吸附法是测定土壤表面电荷最常用的方法, 由于吸附离子选择的限制, 长期以来用这一方法得到的结果偏低。Cs⁺ 的水合离子半径在元素周期表第一主族中最小, 用其作为吸附离子测定土壤表面电荷有诸多优点。研究表明, Mehlich 法得到的 CEC_{8.2} 小于 NH₄OAC 法得到的 CEC, 由该方法获得的土壤永久负电荷数据也小于 Cs⁺ 吸附法测定的结果, Cs⁺ 吸附法获得的土壤永久负电荷数据更符合实际。Cs⁺ 吸附法得到的几种土壤永久负电荷量由小到大的顺序为: 海南澄迈砖红壤 (50~80 cm) < 广西柳州红壤 (60~160 cm) < 江西进贤红壤 (80~150 cm) < 安徽宣城红壤 (0~20 cm) < 江苏南京黄棕壤 (20~40 cm), 表明随着纬度的增加, 土壤永久负电荷量逐渐增加, CEC 表现为相似的趋势。

关键词: 永久负电荷; Cs⁺ 吸附; 实验方法

中图分类号: S153.2

土壤表面带有电荷是土壤具有丰富表面化学行为的根本原因, 目前测定土壤电荷方法主要有离子吸附法和电位滴定法。一般而言, 基于电性吸附离子的吸附法测定的电荷量偏小, 原因是这些离子吸附点位于双电层的扩散层中, 反映土壤静电性吸附离子数量。而电位滴定法测定的电荷量偏大, 因为 H⁺/OH⁻ 是决定电位离子, 不仅被带电表面所吸附, 进入土壤胶体的紧密层, 还能进入到土壤颗粒的决定电位层, 彻底改变土壤表面电化学性质。但是 H⁺ 和 OH⁻ 不仅被土壤带电表面吸附, 还有一部分参与土壤中的其他反应, 包括沉淀/溶解和酸碱反应等, 导致电位滴定法测得的土壤电荷量偏大^[1-3]。因此, 选择合适的吸附离子对土壤表面电荷的测定至关重要。

由于晶格内低价态的 Al³⁺/Fe³⁺ 等置换高价态的 Si⁴⁺, 导致土壤或 2:1 和 1:1 型硅酸盐矿物表面带有不随 pH 和离子强度等环境条件而改变的表面负电荷, 这

部分电荷称为永久负电荷 (结构电荷, Q_0)。另外黏土矿物断键边面、有机质和铁铝氧化物表面由于存在各种官能团, 这些基团作为弱酸可以接收或者失去 H⁺, 导致这部分表面存在随环境条件而变的表面电荷, 这部分电荷称为可变电荷。由于永久电荷是土壤表面电荷重要组成部分, 虽然过去已建立了一些区分土壤永久负电荷的方法, 但这些方法均有一些不足之处。

Cs 是元素周期表中第一主族的元素, 排在 Li、Na、K、Rb 之后, 其水合离子半径较小, 具有更大的荷/质比, 所以其性质上介于惰性离子与决定电位离子之间, 以它作为指示离子测定土壤电荷具有不发生价态的变化和溶解度较高等优点。早在 1991 年, Anderson 和 Sposito^[4] 就已将 Cs⁺ 作为指示离子测定土壤表面电荷, 发现 Cs⁺ 饱和吸附之后的土壤泥糊经过乙醇洗涤, LiCl 取代各一次后, 最后用 NH₄OAC 洗涤下来的 Cs⁺ 很好地反映了土壤的永久负电荷量。以伊利石和蒙皂石为

①基金项目: 国家自然科学基金项目 (40701079)、江苏省自然科学基金项目 (BK2008498) 和中国科学院知识创新项目 (ISSASIP0711) 资助。

作者简介: 姜军 (1978—), 江苏常州人, 男, 博士, 副研究员, 主要从事土壤表面电化学研究。E-mail: jjiang@issas.ac.cn

例,这2种层状硅酸盐矿物的CEC在10~40和80~150 cmol/kg之间,Cs⁺吸附法测得的结构电荷为10.4和69.8 cmol/kg^[4-5],结构电荷量略少于CEC的原因在于黏土矿物断键边面含有不可忽略的可离子化基团;高度风化的氧化土由于黏土矿物组成中不含有2:1型硅酸盐矿物,其结构电荷量很少,甚至检测不出^[4,6];随土壤发育程度的增加,结构电荷量明显减少^[7-8]。

虽然以Cs⁺作为指示离子测定土壤永久负电荷量有诸多优点,但到目前为止国内几乎没有这一方法的应用报道。因此,本文的目的在于:①详细介绍Cs⁺吸附法测定土壤及矿物永久负电荷的实验步骤;②对Cs⁺吸附法与Mehlich法^[9]测得的土壤永久负电荷量进行比较;③比较不同矿物和不同地区土壤永久负电荷的数量,为研究各地区土壤永久负电荷量提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂配置

0.5 mol/L CsCl: 称取42.10 g分析纯CsCl溶解并定容至500 ml容量瓶中。

0.1 mol/L CsCl: 由0.5 mol/L CsCl溶液稀释配制而成。

pH 6.0的0.05 mol/L CsCl: 吸取100 ml 0.5 mol/L CsCl溶液,加入约900 ml去离子水至1 L烧杯中,用0.1 mol/L CsOH (Sigma-Aldrich, Germany)和0.1 mol/L HCl调节pH至6.0,转移至1 L容量瓶中并定容。pH测定以玻璃球泡电极为指示电极,带0.1 mol/L LiCl作外盐桥的甘汞电极作参比电极,用3-Star pH计(Thermo-Orion, USA)测定pH值。

0.01 mol/L LiCl: 称取0.6041 g分析纯LiCl·H₂O溶解并定容至1 000 ml。

1 mol/L NH₄OAC: 称取154.16 g分析纯NH₄OAC溶解并定容至2 000 ml。

1.2 实验材料

γ-Al₂O₃购于大连路明光学科技有限公司,Al₂O₃含量94%以上,颗粒粒径小于1 μm;高岭土购于上海奉贤奉城试剂厂;膨润土采自江苏南京,沉降法提取粒径小于2 μm的胶体部分。

由南到北采集海南澄迈砖红壤、广西柳州红壤、贵州贵阳黄壤、湖南长沙红壤、江西进贤红壤、安徽宣城红壤、江苏南京黄棕壤,将土样自然风干、磨细、过60目筛,用于比较Mehlich法和Cs⁺吸附法测定的永久负电荷,以及不同纬度土壤永久负电荷。

1.3 操作步骤

准确称取4.000 g黏土矿物或土壤样品到100 ml聚乙烯离心管中,加入30 ml 0.5 mol/L CsCl,振荡30

min,4 000 r/min离心15 min,轻轻弃去上清液,用30 ml 0.1 mol/L CsCl与土壤反应2次,每次振荡30 min后在4 000 r/min离心力下离心15 min,轻轻弃去上清液,最后用30 ml pH 6.0的0.05 mol/L CsCl溶液与土壤反应,振荡30 min后4 000 r/min离心15 min。取离心得到的泥糊2份,每份约1.000 g,烘干后测定含水率(C_{Water}),其余样品4℃保存供试验用。

称取3份Cs⁺饱和土壤泥糊(相当于干重0.35 g)到50 ml聚乙烯离心管中,计重W₁,加入25 ml pH为6.0左右的0.05 mol/L CsCl溶液,振荡1 h,7 000 r/min离心5 min,立即测定上清液pH,弃去上清液。再向泥糊中加入25 ml 95%的酒精,摇匀1 min,7 000 r/min离心,上清液65℃下烘干至恒重,用含5 g/L La³⁺的LaCl₃溶液将残渣洗入50 ml容量瓶中,溶解其中的Cs,定容后过滤至50 ml塑料瓶中,此溶液4℃保存测定Cs⁺含量(C_{Cs-EtOH})。得到的泥糊计重W₂。这部分物质在65℃下烘干48 h,促进Cs⁺在硅酸盐表面的专性吸附。

向烘干的Cs⁺饱和土样中加入25 ml 0.01 mol/L LiCl,振荡30 min,7 000 r/min离心5 min,上清液过滤保留供分析C_{Cs-LiCl},泥糊计重W₃。

然后向泥糊中加入22 ml 1 mol/L NH₄OAC溶液,振荡30 min,7 000 r/min离心5 min,重复4次,将每次得到的上清液收集到100 ml容量瓶中,用去离子水定容至刻度线。溶液中的Cs⁺浓度(C_{Cs-NH₄OAC})用原子发射光谱法测定。向配制的标准溶液和待测样品中加入一定量的LaCl₃·7H₂O使La³⁺的浓度为5 g/kg,以抑制Cs的离子化。

永久电荷(Q₀)和可变电荷(Q_v)计算公式如下:

$$Q_0 = \frac{(C_{Cs-NH_4OAC} \times 100 - C_{Cs-LiCl} \times (W_3 - W_1 \times (1 - C_{Water})))}{(W_1 \times (1 - C_{Water}))} / 10 \quad (1)$$

$$Q_v = \frac{(C_{Cs-LiCl} \times 25 - C_{Cs-EtOH} \times (W_2 - W_1 \times (1 - C_{Water})))}{(W_1 \times (1 - C_{Water}))} / 10 \quad (2)$$

式中,C_{Cs-EtOH}, C_{Cs-LiCl}, C_{Cs-NH₄OAC}代表Cs在EtOH、LiCl和NH₄OAC取代溶液中的浓度(cmol/kg),C_{Water}代表含水率(%),W代表质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 比较不同方法测定的土壤负电荷量

NH₄OAC法是测定土壤CEC的经典方法^[10],得到的CEC数值代表土壤在pH 7.0时负电荷的总量,文献中有大量用该方法得到的土壤CEC的数据,是一种常用的、被广泛接受的测定土壤总负电荷量的方法。

从表1中的数据可以看出,4种采自不同地区同为

第四纪红色黏土发育的土壤 Mehlich 法测定的 $CEC_{8.2}$ 在 2.21 ~ 4.33 cmol/kg 之间, 而 NH_4OAC 法测定的 CEC 在 4.49 ~ 12.79 cmol/kg 之间, Mehlich 法得到的 CEC 结果明显低于 NH_4OAC 法。 Cs^+ 吸附法测定的永久负电荷在 2.20 ~ 4.98 cmol/kg 之间, Mehlich 法测定的永久负电

荷在 0.74 ~ 2.46 cmol/kg 之间, Cs^+ 吸附法测定的土壤永久负电荷结果明显高于 Mehlich 法测定的结果。并且, 以 Cs^+ 吸附法测定的可变与结构电荷之和 ($Q_{0Cs} + Q_{vCs}$) 与 $CEC_{7.0}$ 基本吻合, 因此 Cs 离子吸附法测得的结构电荷数据与 NH_4OAC 法得到的 $CEC_{7.0}$ 结果更一致。

表 1 Mehlich 法、 NH_4OAC 法和 Cs 离子吸附法测定的表面电荷量的比较 (cmol/kg)

土壤	层次 (cm)	$CEC_{8.2}$	Q_{0M}	$CEC_{7.0}$	Q_{0Cs}	Q_{vCs}	$Q_{0Cs} + Q_{vCs}$
广西柳州红壤	0 ~ 20	3.06	1.04	6.36	2.20	3.88	6.08
	20 ~ 60	2.21	0.74	4.86	2.30	3.96	6.26
	60 ~ 120	2.39	0.88	4.49	2.34	4.61	6.95
贵州贵阳黄壤	110 ~ 130	4.33	2.35	12.79	4.08	5.72	9.80
湖南长沙红壤	0 ~ 20	3.97	2.46	10.41	4.98	4.02	9.00
	20 ~ 60	3.51	1.98	9.88	4.55	4.27	8.82
	60 ~ 160	2.96	1.92	10.09	4.18	4.57	8.75
江西进贤红壤	80 ~ 150	3.62	2.22	10.36	4.81	4.28	9.09

注: $CEC_{8.2}$: Mehlich 法测定的表面负电荷; Q_{0M} : Mehlich 法测定的永久负电荷; $CEC_{7.0}$: 醋酸铵法测定的土壤阳离子交换量; Q_{0Cs} 、 Q_{vCs} : Cs^+ 吸附法测定的永久负电荷和可变负电荷。

用 SPSS 对表 1 中的结果进行相关分析, 结果表明 Mehlich 法测得的 CEC 与 NH_4OAC 法测得的 CEC 之间极显著相关 ($P=0.002$, $n=8$), Mehlich 法测得的永久负电荷也与 Cs^+ 吸附法测得的永久负电荷也呈极显著相关 ($P=0.000$, $n=8$), 这说明 Mehlich 法测定结果偏低是由于某些系统误差所致, 不是偶然误差的原因。这也表明了 Cs^+ 吸附法是测定永久负电荷的一个可行方法, 得到的结果是可信的。考虑到 NH_4OAC 法测定土壤 CEC 是被广泛认可的经典方法, 用 Cs^+ 吸附法测定土壤永久负电荷较 Mehlich 法更为合理, 更具有指导意义。

2.2 三种矿物和不同地区土壤的结构电荷量

表 1 结果表明, Cs^+ 吸附法测定得到的永久负电荷数据有很好的代表性, Cs^+ 吸附法得到的永久负电荷数据与经典 NH_4OAC 法得到的 CEC 数据有一定的可比性。一般而言, 永久负电荷来源于 2:1 型层状硅酸盐矿物内 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 同晶置换 Si^{4+} 。由表 2 可知, $\gamma-Al_2O_3$ 没有检测到永久负电荷, 因为高纯度的 $\gamma-Al_2O_3$ 矿物中基本未掺杂可发生同晶置换的 2:1 型层状硅酸盐矿物。主要黏土矿物为蒙脱石的膨润土永久负电荷高达 57.58 cmol/kg, 考虑到蒙脱石含量及种类等因素, 此结果与 Anderson 和 Sposito^[4] 报道的蒙皂石结构电荷量 (69.8 cmol/kg) 基本一致。

表 2 几种矿物和采自不同地区土壤的永久负电荷

矿物和土壤	结构电荷 (cmol/kg)	$CEC_{7.0}$ (cmol/kg)	主要黏土矿物
$\gamma-Al_2O_3$	Nd	Nd	氧化铝
高岭土	1.92	2 ~ 15*	高岭石
膨润土	57.58	80 ~ 150*	蒙脱石
海南澄迈砖红壤 (50 ~ 80 cm)	1.41	5.11	高岭石, 埃络石, 三水铝石
广西柳州红壤 (60 ~ 160 cm)	2.34	4.49	高岭石, 石英, 三水铝石
江西进贤红壤 (80 ~ 150 cm)	4.81	10.36	高岭石, 石英, 云母, 蛭石
安徽宣城红壤 (0 ~ 20 cm)	5.51	9.89	水云母, 蛭石, 高岭石, 石英
江苏南京黄棕壤 (20 ~ 40 cm)	10.50	20.80	蒙脱石, 水云母, 蛭石, 高岭石, 石英, 长石

注: 表中 Nd 代表未检出; * 表示数据引自《土壤化学》(李学垣, 2001)^[5]。

高岭石矿物和主要黏土矿物为氧化铁、氧化铝以及高岭石的海南和广西低纬度地区高度风化的可变电荷土壤,它们含有 1.41 ~ 2.34 cmol/kg 的永久负电荷。江西进贤和安徽宣城第四纪红色黏土发育的红壤含有 4.81 和 5.51 cmol/kg 的结构电荷,而江苏南京黄棕壤永久负电荷达到 10.50 cmol/kg,后 3 种土壤都含有可观的 2:1 型层状硅酸盐矿物云母、蛭石和蒙脱石,其永久负电荷量较高。可以看出,随着纬度的增加,土壤中 2:1 型硅酸盐矿物组分增加,永久负电荷量逐渐增加。另外,相似纬度的江苏南京黄棕壤 ($Q_0 = 10.50$ cmol/kg) 和安徽宣城红壤永久负电荷 ($Q_0 = 5.51$ cmol/kg) 结果相差很大,这 2 个地区水热等影响土壤发育的自然条件相似,看来母质不同也是永久负电荷量存在差异的主要原因。

3 结论

本文结果表明, Mehlich 法测得的 $CEC_{8.2}$ 和永久负电荷量结果偏低,而 Cs^+ 吸附法测得的土壤永久负电荷与 NH_4OAC 法测得的土壤 CEC 的结果较为一致,是测定土壤永久电荷较为理想的方法。研究表明, γ - Al_2O_3 不带永久负电荷,高岭石带有少量永久负电荷,而 2:1 型蒙脱石含有丰富的永久负电荷,与这些矿物的结构特点一致。土壤永久负电荷量由小到大的顺序为:海南澄迈砖红壤 < 广西柳州红壤 < 江西进贤红壤 < 安徽宣城红壤 < 江苏南京黄棕壤。随着纬度的升高,土壤发育程度降低,2:1 型黏土矿物组分含量增加,土壤永久负电荷量逐渐增多,与 CEC 表现为相似的趋势。

参考文献:

- [1] Schulthess CP, Sparks DL. Backtitration technique for proton isotherm modeling of oxide surfaces. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1986, 50: 1406-1411
- [2] Schulthess CP, Sparks DL. Two-site model for aluminum oxide with mass balanced competitive pH + salt/salt dependent reactions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1987, 51: 1136-1144
- [3] Schulthess CP, Sparks DL. A critical assessment of surface adsorption models. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1988, 52: 92-97
- [4] Anderson SJ, Sposito G. Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1991, 55: 1569-1576
- [5] 李学垣. 土壤化学. 北京: 高等教育出版社, 2001
- [6] Chorover J, Sposito G. Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(5): 875-884
- [7] Chorover J, Amistadi MK, Chadwick OA. Surface charge evolution of mineral-organic complexes during pedogenesis in Hawaiian basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(23): 4859-4876
- [8] Jiang J, Xu RK, Zhao AZ. Comparison of the surface chemical properties of four soils derived from Quaternary red earth as related to soil evolution. *Catena*, 2010, 80: 154-161
- [9] Mehlich A. Charge characterization of soils. *Trans. 7th Inter. Congr. Soil Sci.*, 1960, 2: 292-302
- [10] 鲁如坤. 土壤农业分析化学. 北京: 中国农业科技出版社, 1999