

离子强度对三种可变电荷土壤表面电荷和 Zeta 电位的影响^①

姜 军, 徐仁扣*

(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)

摘 要: 本文用离子活度和反号离子在土壤胶体双电层扩散层滑动面的分布解释了可变电荷土壤表面电荷与胶体 Zeta 电位随着离子强度增加呈相反变化趋势的原因。当 pH 大于土壤的盐效应零点(PZSE)时, 离子强度增加导致土壤胶体双电层紧密层阴离子含量增加, 土壤表面负电荷量增加, 双电层滑动面上的反号离子(阳离子)数量增加, 使得土壤胶体 Zeta 电位向正值位移。相反, 当 pH 小于土壤 PZSE, 随着离子强度增加, 土壤表面正电荷量增加, 此时的反号离子为阴离子, 双电层滑动面上的反号离子(阴离子)数量增加, 导致土壤胶体 Zeta 电位向负值方向位移。另外, 由于土壤表面对 K^+ 的吸附亲和力强于 Na^+ , 因此在相同浓度下, 土壤胶体双电层滑动面上 K^+ 浓度高于 Na^+ , 导致土壤胶体在 KNO_3 溶液中的 Zeta 电位高于在 $NaNO_3$ 溶液中的, 从另一方面印证了这一解释。

关键词: 可变电荷土壤; 表面电荷; Zeta 电位; PZSE; IEP; 双电层; 反号离子; 离子强度

中图分类号: S153.2

我国南方热带和亚热带地区分布大量可变电荷土壤, 这些土壤表面同时带负电荷和一定数量的正电荷, 且电荷的数量随介质 pH 和离子强度的变化而变化^[1]。除土壤正、负电荷的数量外, 土壤颗粒表面电荷还可用净电荷零点(PZNC)、电荷零点(ZPC)、盐效应零点(PZSE)和等电点(IEP)等参数表征^[2]。PZNC 是表面净电荷为零时的 pH, 实际操作中测定不同 pH 时土壤颗粒表面电性吸附的阴、阳离子(如 Cl^- 、 NO_3^- 、 K^+ 、 Na^+ 等)的数量, 阳离子吸附量代表负电荷量, 阴离子吸附量代表正电荷量, 两者相等时的 pH 即为 PZNC^[3-4]。在一定条件下土壤可变电荷表面所带的正电荷量和负电荷量相等, 所带净电荷为零时土壤 pH 为电荷零点(ZPC)。根据电荷产生的机理, 土壤表面电荷包括结构表面电荷(也称永久电荷)、净质子表面电荷、内圈配合物表面电荷和外圈配合物表面电荷。土壤的净总表面电荷为上述 4 种表面电荷之和, ZPC 是净总表面电荷为零时的 pH。电荷零点不随支持电解质的浓度变化而变化, 因此, 测定土壤在不同浓度支持电解质中的滴定曲线, 会有一个交点, 根据这一点又把电荷零点叫做盐效应零点(PZSE)^[5-8]。与电荷零点不同, PZSE 只是指净质子表面电荷不变时的 pH, 并不意味着此时表面电荷为零。IEP 定义为 Zeta 电位为零时的 pH, 在纯可变电荷体系中胶体双电层

Stern 层不存在专性吸附时, IEP 与 ZPC 相同^[9]。Zeta 电位是胶体颗粒双电层滑动面的电位, 尽管滑动面在双电层中的位置不能被准确确定, 但一般认为滑动面位于双电层的扩散层, 靠近 Stern 层一侧^[9-10]。

当体系 pH 与 PZSE 相等时, 土壤表面电荷不随离子强度而变化; 当体系 pH 与 IEP 相等时, 土壤的 Zeta 电位不随离子强度而变化。但在 PZSE 和 IEP 之外, 土壤表面电荷量的绝对值随离子强度的增加而增加, 而 Zeta 电位的绝对值随离子强度的增加而减小, 与表面电荷呈相反的变化趋势^[11-13]。这一现象通常用双电层扩散层厚度随离子强度增加而降低来解释^[9]。本文通过反号离子在双电层中的分布随离子强度而变化来解释这一现象, 以便更好地理解这一现象产生的原因。

1 材料和方法

1.1 土壤样品

3 种可变电荷土壤的底层土分别采自云南昆明(102°43'E, 25°3'N)、广西柳州(109°24'E, 24°19'N)和江西进贤(116°17'E, 28°23'N), 均是自然植被下的土壤。土壤样品经风干、磨细过 60 目筛, 用于电位滴定实验。沉降法提取小于 2 μm 的胶体颗粒, 电析纯化后用于 Zeta 电位测定。供试土壤基本性质列于表 1。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41371245)和国家自然科学基金重点项目(41230855)资助。

* 通讯作者(rkxu@issas.ac.cn)

作者简介: 姜军(1978—), 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

表 1 供试土壤基本性质
Table 1 Basic properties of tested soils

土壤	地点	CEC (cmol/kg)	有机质 (g/kg)	pH	游离 Fe ₂ O ₃ (g/kg)	主要黏土矿物
铁铝土	云南昆明	11.9	12.89	5.48	148.4	K、G、H、Gt
富铁土	江西进贤	8.9	4.40	4.80	51.1	K、V、Mi
富铁土	广西柳州	4.5	3.48	5.15	104.7	K、G、H、Gt

注：CEC 测定采用醋酸铵法；有机质测定采用重铬酸钾法；pH 测定土水比=1：2.5；游离 Fe₂O₃ 测定采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠提取(DCB 法)；黏土矿物：K 为高岭石，G 为三水铝石，H 为赤铁矿，Gt 为针铁矿；V 为蛭石；Mi 为云母。

1.2 PZSE 测定

可变电荷土壤 PZSE 用电位滴定法测定^[7]。准确称取 1.000 g 土壤样品至 100 ml 塑料烧杯，加入 25 ml 0.001 mol/L NaNO₃ 溶液，磁力搅拌 5 min 后测定悬液 pH。通过 TIM854 自动电位滴定仪(Radiometer，法国)以 0.025 ml/min 的速度向上述溶液中分别加入已标定的 0.1 mol/L HCl 和 NaOH 溶液。利用相似方法得到土壤悬液在 0.005 和 0.01 mol/L NaNO₃ 溶液中的滴定曲线。同时做 3 种离子强度下溶液的空白滴定曲线，以消除溶液对滴定曲线的影响。整个滴定过程中，悬液中通入 N₂ 排除 CO₂，以消除 CO₂ 对滴定曲线的影响。扣除空白滴定消耗的 H⁺ 和 OH⁻，计算得到土壤在不同 pH 条件下对 H⁺ 和 OH⁻ 离子的吸附量，即此离子强度下的滴定曲线，不同离子强度下滴定曲线的交点即为土壤的 PZSE。

1.3 Zeta 电位的测定

利用 JS94H 微电泳仪(上海中晨，中国)测定土壤胶体的 Zeta 电位(也称动电电位或 ζ 电位)。测定时，先将电极充分浸润以防止空气气泡扰动，胶体悬液充分搅动并转移至电泳池中，电极两端施加电压，计算屏幕范围内颗粒的电泳淌度，然后改变电压方向，再次计算相反运动方向颗粒的电泳淌度。这一过程重复 10 次，取 10 次平均值计算 Zeta，(25±0.5)°C 实验条件下，测量误差在±2 mV 以内。Zeta 电位根据

仪器自带的基于 Helmholtz-Smoluchowski 方程的软件计算得到：

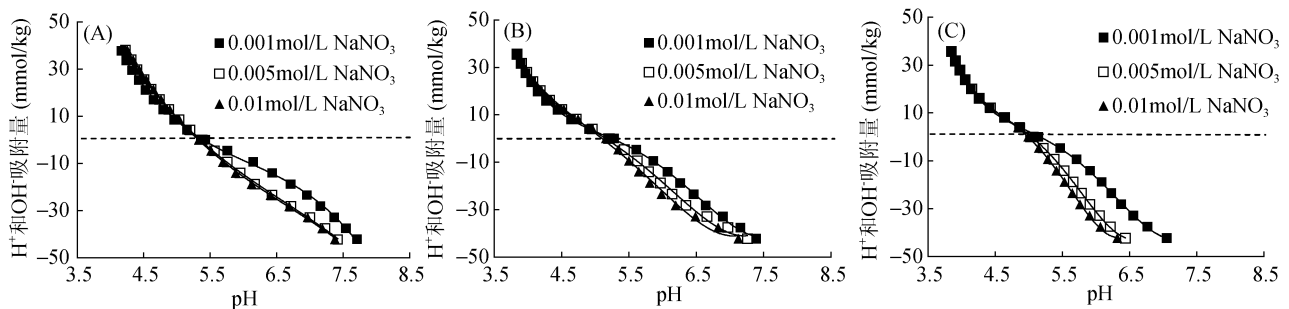
$$\zeta = \frac{K\mu\eta}{\varepsilon} \quad (1)$$

式中： μ 为电泳淌度； ε 为介质的介电常数； η 为液相的黏滞系数； K 是一个有关胶体颗粒形状的常数。在本研究中，胶体颗粒半径(r)远高于双电层厚度($1/\kappa$)且 $\kappa r \gg 1$ ，因此 $K = 4\pi$ ^[14-15]。

2 结果与讨论

2.1 离子强度对可变电荷土壤表面电荷的影响

图 1 为 3 种离子强度下可变电荷土壤吸附 H⁺ 和 OH⁻ 量随 pH 的变化，土壤吸附的 H⁺ 和 OH⁻ 量分别代表了土壤表面的负电荷量和正电荷量。不同离子强度下 H⁺ 和 OH⁻ 吸附量-pH 曲线的交点即为 PZSE。本文所研究的云南昆明铁铝土、广西柳州和江西进贤富铁土 PZSE 分别为 5.20、4.94 和 4.76。在相应 PZSE 时，土壤表面电荷量不随离子强度而变化。图 1 结果表明，当 pH>PZSE 时，土壤表面带净可变负电荷，此时随着离子强度增加，表面负电荷量增加；当 pH<PZSE 时，土壤表面带净可变正电荷，随离子强度增加，表面正电荷量增加。这些结果与之前在铁铝氧化物上观察到的现象一致^[12-13]。



(A：云南昆明铁铝土；B：广西柳州富铁土；C：江西进贤富铁土)

图 1 3 种离子强度下酸碱滴定计算得到的土壤对 H⁺ 和 OH⁻ 吸附量随 pH 的变化

Fig. 1 Amounts of H⁺ and OH⁻ adsorbed as a function of pH during acid-base titration at three different ionic strengths by the Oxisol and the Ultisols

电解质溶液中离子实际发挥作用的浓度称为有效浓度,即为活度(a),它和离子的浓度(C)有如下关系:

$$a = \gamma \times C \quad (2)$$

式中: γ 为活度系数。

根据德拜-休克尔极限公式:

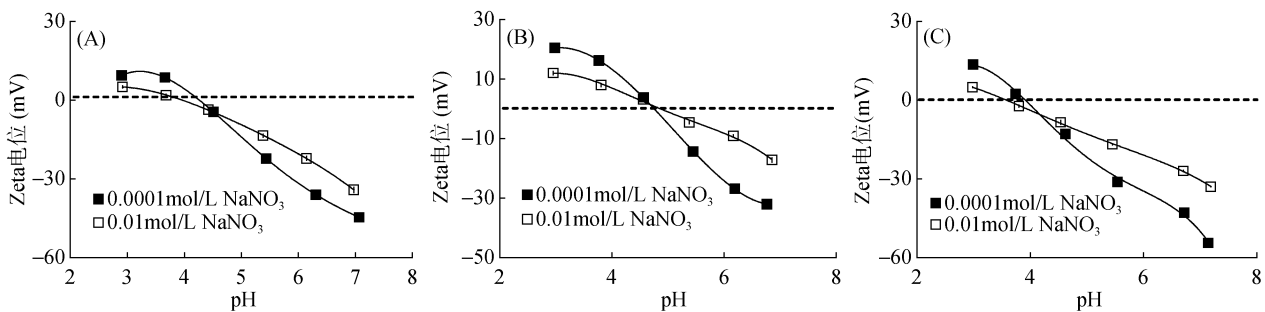
$$\lg \gamma_i = -A \times z_i^2 \times \sqrt{I} \quad (3)$$

式中: z_i 是离子所带的电荷数; I 是溶液中的离子强度; A 是和溶剂有关的常数。

当 $\text{pH} > \text{PZSE}$ 时,随着离子强度增加, OH^- 活度系数和活度降低,为维持体系 pH ,需要向悬液中添加更多的 OH^- , OH^- 浓度增加导致土壤胶体双电层紧密层 OH^- 含量增加,因此,通过电位滴定测得的土壤颗粒表面可变负电荷量增加。相反,当 $\text{pH} < \text{PZSE}$ 时,随着离子强度增加, H^+ 活度系数和活度降低,为维持体系 pH ,需要向悬液中添加更多的 H^+ , H^+ 浓度增加导致土壤胶体双电层致密层 H^+ 含量增加,电位滴定测得的土壤颗粒表面可变正电荷增加。因此,离子强度增加导致可变电荷土壤表面可变负电荷量和可变正电荷量均增加。

2.2 离子强度对可变电荷土壤胶体 Zeta 电位的影响

图 2 为 3 种可变电荷土壤胶体在两种离子强度下



(A: 云南昆明铁铝土; B: 广西柳州富铁土; C: 江西进贤富铁土)

图 2 离子强度对土壤胶体 Zeta 电位的影响

Fig. 2 Effects of ionic strengths on zeta potentials of the colloids of the Oxisol and the Ultisols

当土壤 $\text{pH} > \text{PZSE}$ 时,土壤表面带净可变负电荷,此时,扩散层中的反号离子为阳离子。随着本体溶液电解质浓度增加,土壤胶体表面负电荷量增加,扩散层需要更多的反号离子(阳离子)来平衡增加的胶体颗粒表面负电荷,以维持体系的电中性,阳离子在扩散层中的浓度增加。Zeta 电位是胶体颗粒双电层滑动面上电位,滑动面位于扩散层中靠近 Stern 层^[10]。因此,随着本体溶液电解质浓度增加,滑动面上的反号离子(阳离子)浓度也增加,导致 Zeta 电

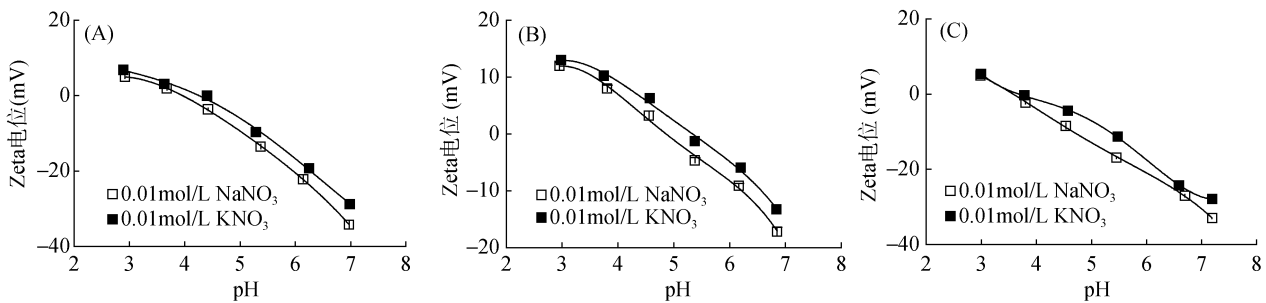
的 Zeta 电位-pH 曲线,与不同离子强度下表面电荷-pH 曲线交于一点相似,土壤胶体 Zeta 电位-pH 曲线也相交于一点。理论上,不同离子强度下 Zeta 电位-pH 曲线应该交于 Zeta 电位为零的点,交点 pH 即为等电点(IEP)^[9]。然而实验获得的不同离子强度下 Zeta 电位-pH 交点一般会稍偏离 0 mV 电位,甚至在纯铁铝氧化物体系中也是如此^[16]。本文所研究的云南昆明铁铝土、广西柳州富铁土和江西进贤富铁土 3 种土壤胶体 IEP 分别为 4.55、4.68 和 4.16。图 2 结果表明,当 $\text{pH} > \text{IEP}$ 时,土壤胶体 Zeta 电位随离子强度增加发生正移;而当体系 $\text{pH} < \text{IEP}$ 时,土壤胶体 Zeta 电位随离子强度增加发生负移。因此,可变电荷土壤表面电荷随离子强度的变化趋势与土壤胶体 Zeta 电位随离子强度的趋势正好相反。Hunter^[9]认为 Zeta 电位绝对值随着离子强度增加而降低的原因在于,胶体体系双电层厚度减小。这一解释虽然很好地印证了 Zeta 电位随离子强度的变化,但对土壤颗粒而言,由于其表面同时存在可变正电荷和可变负电荷,土壤胶体 Zeta 电位随离子强度的变化不能简单地用双电层厚度来解释。本研究认为,Zeta 电位和表面电荷在离子强度增加时相反的变化趋势主要归因于剪切面上反号离子的浓度变化。

位正移。另一方面,当土壤 $\text{pH} < \text{PZSE}$ 时,土壤表面带净可变正电荷,扩散层中的反号离子为阴离子。随着本体溶液中电解质浓度增加,土壤表面正电荷数量增加,扩散层滑动面上反号离子(阴离子)浓度增加,此时土壤胶体 Zeta 电位为正值,阴离子(反号离子)浓度增加导致 Zeta 电位降低。因此,土壤胶体颗粒 Zeta 电位随着离子强度的变化可归因于滑动面上反号离子浓度的变化。如果此解释是正确的,Zeta 电位将不仅与电解质浓度有关,且与电解质种类有关。

2.3 不同离子种类对可变电荷土壤胶体 Zeta 电位的影响

图 3 为土壤胶体颗粒在相同浓度 KNO_3 和 NaNO_3 体系中的 Zeta 电位。结果表明,在相同的 pH 和离子强度下,土壤胶体颗粒在 KNO_3 溶液中的 Zeta 电位高于 NaNO_3 体系中的。这一现象也可以用反号离子在双电层扩散层中的分布来解释,由于 K^+ 和 Na^+ 主要以静电吸附机制被吸附到带负电荷的土壤胶体表面,

Na^+ 的水合离子半径大于 K^+ , K^+ 可以更接近土壤胶体表面,土壤胶体表面对 K^+ 的吸附亲和力高于 Na^+ , 因此更容易被吸附到土壤胶体颗粒表面^[10]。因此,在相同的 pH 和电解质浓度下,相比于 Na^+ , 更多的反号离子 K^+ 分布于土壤胶体颗粒双电层的滑动面上,导致 KNO_3 体系中土壤胶体 Zeta 电位高于 NaNO_3 体系中。这也从另一方面印证了反号离子在土壤胶体双电层扩散层中的分布对胶体颗粒的 Zeta 电位有着重要影响。



(A: 云南昆明铁铝土; B: 广西柳州富铁土; C: 江西进贤富铁土)

图 3 电解质种类对土壤胶体 Zeta 电位的影响

Fig. 3 Effects of electrolyte types on zeta potentials of the colloids of the Oxisol and the Ultisols

3 结论

1) 当体系 $\text{pH} < \text{PZSE}$, 土壤颗粒表面带净可变正电荷, 电解质浓度增加导致土壤表面正电荷量增加。此时反号离子为阴离子, 扩散层中阴离子浓度增加, 滑动面上阴离子浓度也随之增加, 从而降低了土壤胶体的 Zeta 电位。

2) 当体系 $\text{pH} > \text{PZSE}$, 土壤颗粒表面带净可变负电荷, 电解质浓度增加导致土壤表面负电荷量增加。此时反号离子为阳离子, 扩散层中阳离子浓度增加, 滑动面上阳离子浓度也增加, 从而提高了土壤胶体的 Zeta 电位。

参考文献：

[1] 张勇, 陈效民, 邓建强, 林洁, 夏雯. 不同母质发育的红壤电荷特性研究[J]. 土壤, 2011, 43(3): 481-486
 [2] Gillman GP, Uehara G. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: II. Experimental[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1980, 44(2): 252-255
 [3] Sposito G. On point of zero charge[J]. Environ. Sci. Technol., 1998, 32(19): 2 815-2 819
 [4] 姜军, 徐仁扣, 赵安珍, 王晓洁. Cs^+ 离子吸附法测定土壤和矿物的永久负电荷[J]. 土壤, 2012, 44(1): 172-175
 [5] van Raij B, Peech M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics[J]. Soil Sci. Soc. Am. Pro., 1972, 36(4): 587-593
 [6] Sposito G. The Chemistry of Soils[M]. New York: Oxford University Press, 1989

[7] Pansu M, Gautheyrou J. Handbook of Soil Analysis-Mineralogical, Organic and Inorganic Methods[M]. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2006
 [8] 周健民, 沈仁芳. 土壤学大词典[M]. 北京: 科学出版社, 2013
 [9] Hunter RJ. Zeta Potential in Colloid Science-Principles and Applications[M]. London: Academic Press, 1981
 [10] Yu TR. Chemistry of Variable Charge Soils[M]. New York: Oxford University Press, 1997
 [11] Boily JF, Lützenkirchen J, Balmès O, Beattie J, Sjöberg S. Modeling proton binding at the goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)-water interface[J]. Colloid Surface A., 2001, 179(1): 11-27
 [12] Kosmulski M. The role of the activity coefficients of surface groups in the formation of surface charge of oxides. Part II: Ion exchange and ζ potentials[J]. Colloid Polym. Sci., 1993, 271(11): 1 076-1 082
 [13] Cromières L, Moulin V, Fourest B, Giffaut E. Physico-chemical characterization of the colloidal hematite/water interface: Experimentation and modelling[J]. Colloid Surface A., 2002, 202(1): 101-115
 [14] Hou T, Xu RK, Tiwari D, Zhao AZ. Interaction between electric double layers of soil colloids and Fe/Al oxides in suspensions[J]. J. Colloid Interf. Sci., 2007, 310(2): 670-674
 [15] He TY, Wan J, Tokunaga T. Kinetic stability of hematite nanoparticles: The effect of particle sizes[J]. J. Nanopart. Res., 2008, 10(2): 321-332
 [16] Wang Y, Jiang J, Xu RK, Tiwari D. Phosphate adsorption at variable charge soil/water interfaces as influenced by ionic strength[J]. Aust. J. Soil Res., 2009, 47: 529-536

Effects of Ionic Strengths on Surface Charge and ζ Potential of Three Variable Charge Soils

JIANG Jun, XU Ren-kou*

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

Abstract: The opposite changing trends of surface charge of three variable charge soils to the zeta potentials of the colloids of the soils with ionic strength were observed in this paper. Ion activity and distribution of counter-ions in diffuse layer and shear plane on the soil colloids with changing ionic strength were used to interpret the phenomena. When pH was greater than the point of zero salt effect (PZSE) of the soils, the increasing ionic strength made negative surface charge of the soils more negative and increased counter-cations in diffuse layer and shear plane of the soil colloids and thus made the zeta potential of the soil colloids less negative. On the other hand, when pH was less than the PZSE of the soils, the reverse processes led to the decrease of the zeta potential of the soil colloids with increasing ionic strength. The zeta potential of the soil colloids in KNO_3 was less negative than that in NaNO_3 due to the greater affinity of the soil surface to K^+ than Na^+ , thus more K^+ distributed in shear plane of the diffusion layers of the soil colloids than Na^+ at the same concentration of their nitrate.

Key words: Variable charge soils; Surface charge; Zeta potential; PZSE; IEP; Electrical double layer; Counter-ion; Ionic strength