

# 恒电荷土壤胶体的电导特性\*

杨亚提<sup>1</sup>, 张一平<sup>2</sup>, 张兴福<sup>2</sup>

(1 西北农林科技大学 生命科学学院; 2 资源环境学院, 陕西 杨陵 712100)

[摘要] 采用电导滴定法研究了恒电荷土壤胶体表面的电导特性, 提出了几个特征参数: 表观碱量电导率、表观碱量电导贡献率, 这些参数是氢铝离子与胶体亲和力、碱金属阳离子在土壤胶体表面解离度及离子自身导电能力的综合表征。电导滴定法测定的阳离子代换量(CEC)与滴定体系有关。

[关键词] 恒电荷土壤胶体; 电导; 表观摩尔电导率

[中图分类号] S153.3

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-2782(2001)02-095-04

土壤胶体是土壤固相的主要电荷载体, 在外加电场的作用下会发生迁移, 从而表现出电导。由于带电荷的土壤颗粒总是吸附有相当量的带相反电荷的离子, 与电解质溶液一样, 土壤颗粒和各种离子在迁移过程中将发生相互作用, 从而对其电导产生影响。于天仁等<sup>[1, 3-6]</sup>系统地研究了可变电荷土壤与各种离子相互作用时电导的变化规律, 揭示了可变电荷土壤与各种离子作用的机理。对以恒电荷土壤为主的土壤来说, 在外加电场作用下, 其电导变化与离子之间的相互作用的关系尚未见报道。本研究对陕西 4 种主要土壤胶体的电导特征及其与阳离子相互作用时离子的电导率变化规律进行了探讨, 从而揭示了这类土壤中阳离子的活动性规律。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

供试土壤 黄绵土(米脂), 黑垆土(洛川), 塬土(杨陵)和黄褐土(汉中), 采样深度 20 cm。土壤风干后, 研磨过 1 mm 尼龙筛, 装瓶备用。

表 1 几种土壤胶体的理化性质

Table 1 Physical chemical properties of soil colloids

土壤 Soil	pH	有机质/ (g · kg <sup>-1</sup> ) Organic	游离 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / (g · kg <sup>-1</sup> ) Free Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
黄褐土 Yellow loessal soil	4.61	18.4	98.2
塬土 Old manured loessal soil	4.77	36.0	59.1
黑垆土 Dark cultivated	4.66	28.8	42.6
黄绵土 Yellow cinamon soil	4.98	28.3	33.0

### 1.2 方法与原理

土壤胶体的分离及纯化 分离和纯化采用沉降虹吸法和电渗析法<sup>[2]</sup>。土壤理化性质见表 1, 其中 pH 用 Beckman-6pH 计测定; 有机质用重铬酸钾氧化法测定(外加热法); 游离 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠法测定。

电导滴定 原理是利用滴定过程电导率的变化来确定终点。其方法为: 称取 0.5 g 氢铝质土壤胶体于一三角瓶, 加入去除 CO<sub>2</sub> 的蒸馏水, 电磁搅拌 30 min, 用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液进行电导滴定; 另外, 称取定量的钡饱和胶体, 用 0.1 mol/L MgSO<sub>4</sub> 进行电导滴定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤胶体悬液电导与胶体质量分数的关系

图 1 为各土壤胶体质量电导(每克胶体的电导率)与胶体质量分数的关系曲线。由图 1 可见, 各土壤胶体类似于弱电解质, 即离解度随溶液质量分数的增加而减小, 其质量电导率也随之减小。

各土壤胶体悬液质量电导的大小次序为塬土 > 黄绵土 > 黑垆土 > 黄褐土, 表明了土壤表面电荷量的大小, 即塬土胶粒带电量多, 悬液电导就大。

### 2.2 土壤胶体的电导滴定曲线

从供试土壤胶体用 NaOH 及 KOH 滴定时的电导变化情况(图 2)可见, 整个滴定曲线的变化趋势类似于强碱滴定弱酸。滴定曲线可以区分为 2 条曲线, 曲线大约在加碱量( $q$ )为 20 cmol/kg 处发生转折, 随后悬液电导率的增加归因于 OH<sup>-</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>

\* [收稿日期] 2000-03-20

[作者简介] 杨亚提(1964-), 女, 陕西乾县人, 副教授, 博士, 主要从事土壤物理化学研究和物理化学的教学与研究工作。

的电导,因此将  $q = 20 \text{ cmol/kg}$  时,对应各加碱量的电导率  $\kappa$  称为表观碱量电导率  $\kappa_{\text{碱}}$ 。在此范围内,表观碱量电导率的变化率是反映不同土壤胶体表面吸附性离子解离难易的特征参数,  $\kappa_{\text{碱}}$  越大,显示土壤胶体对  $\text{H}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  结合力越强,加入定量碱时,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  对电导率的贡献大。供试土壤胶体的碱量电导率大小次序为: 塋土 > 黄绵土 > 黑垆土 > 黄褐土,与各土壤胶体悬液电导、pH 大小次序一致。将碱量电导率  $\kappa_{\text{碱}}$  对  $q$  进行线性拟合,结果(表 2)表明,各土壤

胶体的电导率与阳离子量呈线性相关,相关系数  $r$  经  $t$  检验达显著水平。直线的斜率  $d\kappa/dq$  被称为碱量电导贡献率,其值大小是氢铝离子与胶体亲和力、碱金属阳离子在土壤胶体表面解离度及离子自身导电能力的综合表征,其值越大,说明碱金属离子的解离度大,对胶体电导贡献大,胶体表面氢铝离子难于解离。表 2 还表明,不同土壤胶体的碱量电导贡献率大小与各土壤胶体悬液电导、碱量电导率大小顺序一致。

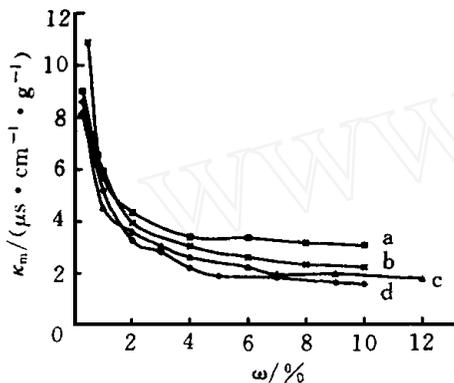


图 1 土壤胶体质量电导率与质量分数的关系

Fig. 1 Relation between mass conductivity and mass of soil colloids

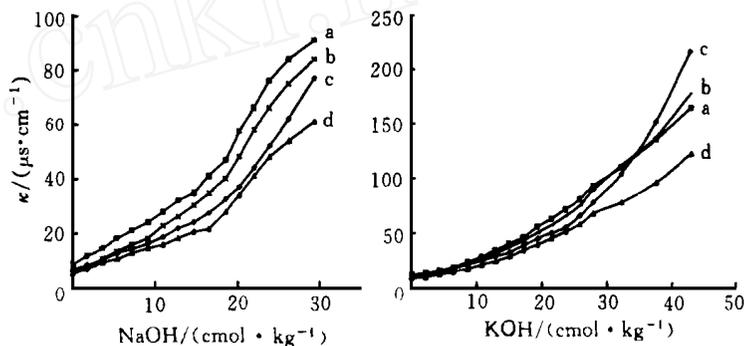


图 2 土壤胶体的电导滴定曲线

Fig. 2 The conductance titration curves of soil colloids

a 塋土; b 黄绵土; c 黑垆土; d 黄褐土(图 4 同)

a Old manured loessal soil; b Yellow cinamon soil; c Dark cultivated loessal soil; d Yellow loessal soil(Fig. 4 same to Fig. 1 and Fig. 2)

表 2 土壤胶体的电导率与阳离子量的关系

Table 2 Relation between conductivity and cationic concentration in soil colloids

土壤 Soil	$\text{Na}^+$	$r$	土壤 Soil	$\text{K}^+$	$r$
黄褐土 Yellow loessal soil	$\kappa = 5.96 + 0.82 q_{\text{Na}}$	0.991	黄褐土 Yellow loessal soil	$\kappa = 5.52 + 1.54 q_{\text{K}}$	0.985
塋土 Old manured loessal soil	$\kappa = 4.19 + 2.06 q_{\text{Na}}$	0.984	塋土 Old manured loessal soil	$\kappa = 6.82 + 2.19 q_{\text{K}}$	0.984
黑垆土 Dark cultivated loessal soil	$\kappa = 6.02 + 1.20 q_{\text{Na}}$	0.996	黑垆土 Dark cultivated loessal soil	$\kappa = 5.60 + 1.87 q_{\text{K}}$	0.993
黄绵土 Yellow cinamon soil	$\kappa = 1.04 + 1.80 q_{\text{Na}}$	0.972	黄绵土 Yellow cinamon soil	$\kappa = 5.99 + 2.02 q_{\text{K}}$	0.985

上述分析表明,碱量电导率和碱量电导贡献率可以定量的表示土壤胶体表面阳离子的解离度大小,比  $\kappa_0$  和  $\kappa_{\text{碱}}$  所提出的利用直线的斜率判断蒙脱土中各种吸附性离子解离度指标更直观,强调了碱量对土壤胶体电导率的贡献。

### 2.3 土壤胶体悬液中阳离子的表观摩尔电导率( $\Lambda_m$ )

根据式  $\Lambda_m = \kappa/c$  可以计算出各阳离子的表观摩尔电导率。图 3 为供试黄褐土胶体阳离子的表观摩尔电导率随阳离子量的变化曲线,其他土壤胶体也

具有相似的变化规律(图略)。当  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  刚开始增加时,表观摩尔电导降低较快;当阳离子量继续增加到约  $10 \text{ cmol/kg}$  时,表观摩尔电导率变化平缓;当离子量达到一定程度,胶体表面的交换点位基本达到饱和,离子将分布在溶液中,离子表观摩尔电导率随离子量的增加而增加。各土壤胶体阳离子的表观摩尔电导率随阳离子量增加的起始降低幅度及最终上升幅度的大小,可通过曲线的起始降低斜率(降率)和曲线的开始增加斜率(升率)确定,其值见表 3。

表 3 表明, 各土壤胶体  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  的表观摩尔电导率的降率明显大于升率, 显示离子相互作用及可变电荷密度增加对离子电导的显著影响。供试土壤胶体  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  的表观摩尔电导率的降率大小次序为黄绵土 > 黑垆土 > 塬土 > 黄褐土, 这是 pH 的增加所引起的可变负电荷密度增高的反映, 证实了供试土壤胶体含有一定量的可变电荷组分如有机质、游离氧化铁等(表 1)。由于有机质随着加碱量的增加对土壤胶体贡献负电荷, 氧化铁在  $\text{pH} < 8.0$  时贡献

正电荷, 因此可变负电荷量与有机质、游离氧化铁综合效应有关。钠离子的表观摩尔电导率与可变电荷土壤胶体研究结果<sup>[1]</sup>具有相似的变化规律, 而钾离子表观摩尔电导率变化不同, 说明恒电荷土壤与可变电荷土壤之间的差异。表观摩尔电导率增加区的斜率  $d\Lambda_m/dq$  称为碱量摩尔电导贡献率, 其值大小为: 黄褐土 > 黑垆土 > 黄绵土 > 塬土, 说明塬土胶体表面负电荷量多, 对  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  的静电引力大,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  对土壤胶体电导率的贡献率小。

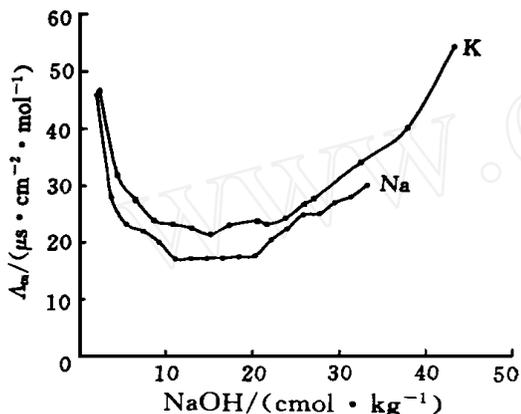


图 3 黄褐土胶体表面阳离子的表观摩尔电导率  
Fig 3 Apparent molar conductivity of cation

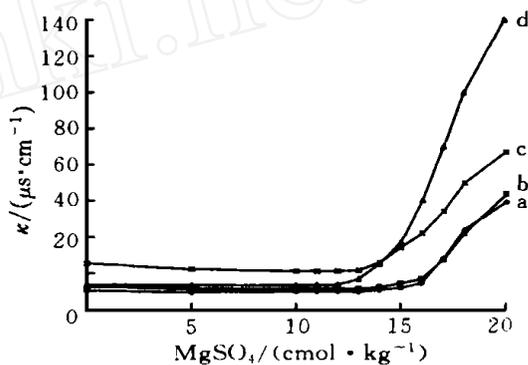


图 4 几种钡饱和土壤胶体的电导滴定曲线  
Fig 4 The conductance titration curves of barium saturated soil colloids

表 3 表观摩尔电导率与阳离子量曲线的降率、升率及土壤胶体的 CEC

Table 3 Reducing and rising slope of curves in apparent molar conductivity and cationic concentration and CEC of soil colloids

土 壤 Soil	$\text{Na}^+$		$\text{K}^+$		CEC/( $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )		
	降率 Reducing slope	升率 Rising slope	降率 Reducing slope	升率 Rising slope	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$
黄褐土 Yellow loessal soil	2.71	1.01	3.38	1.38	15.80	22.60	10.50
塬土 Old manured loessal soil	3.16	0.60	3.53	0.49	18.05	25.40	15.54
黑垆土 Dark cultivated loessal soil	4.68	0.75	4.09	0.55	17.42	24.40	15.00
黄绵土 Yellow cinamon soil	4.85	0.67	4.66	0.50	17.31	24.10	15.42

2.4 不同阳离子对土壤胶体电导曲线的影响

图 2 表明, 在  $\text{Na}^+$  体系和  $\text{K}^+$  体系中, 离子量相同时, 悬液的电导值不同, 即在整个滴定过程,  $\text{K}^+$  体系的电导均比  $\text{Na}^+$  体系高, 归因于  $\text{K}^+$  自身的导电能力较高。由于  $\text{K}^+$  在水溶液中的水化能力小于  $\text{Na}^+$ , 其水合半径小于  $\text{Na}^+$ , 在外加电场的作用下, 离子淌度较大, 相应导电能力较大。这与可变电荷土壤的电导变化情况有差异, 即与于天仁等<sup>[1]</sup>研究的红壤、赤红壤及砖红壤胶体  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  体系的电导变化曲线的前半部分相反, 说明在供试恒电荷土壤

胶体中, 电导大小主要取决于离子自身的导电能力。在不同的阳离子体系,  $\text{K}^+$  对各土壤胶体的电导率贡献大于  $\text{Na}^+$  的贡献率(表 2), 与  $\text{K}^+$  自身的导电能力大有关。当土壤胶体用钡离子饱和后, 以  $0.1 \text{ mol/L MgSO}_4$  进行滴定, 电导滴定曲线(图 4)表明, 开始悬液的电导基本保持不变, 这是由于  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  的电导值相差不大, 在离子代换过程中, 1 个  $\text{Mg}^{2+}$  代换 1 个  $\text{Ba}^{2+}$ 。当胶粒表面的  $\text{Ba}^{2+}$  全部代换完后, 由于  $\text{Mg}^{2+}$  离子的进一步增加, 整个悬液的电导急剧增加。由曲线的前半部分的斜率可以说明, 土壤胶

体对阳离子的亲和力大小为  $Mg^{2+} > Na^+ > K^+$ , 则各土壤胶体表面吸附性阳离子的解离度大小为  $K^+ > Na^+ > Mg^{2+}$ 。

### 2.5 供试土壤胶体的表观阳离子代换量

图 2, 4 电导滴定曲线的二直线延长线的交点所对应的阳离子量为表观阳离子代换量(CEC)。在不同滴定体系测定的 CEC 值(表 3)有一定的差异, 表现为  $CEC_K > CEC_{Na} > CEC_{Mg}$ 。在  $Na^+$  和  $K^+$  体系, 滴定过程 pH 在发生变化,  $Na^+$  和  $K^+$  代换胶体表面扩散层中的  $H^+$  及氧化物、粘土矿物边面上  $-OH$  的氢, 因此所测定的 CEC 实际上反映了土壤胶体表面所带的总电荷量, 即一部分为永久电荷量, 一部分为可变电荷量。因此用这种方法所测定的 CEC 称为表观阳离子代换量。  $K^+$  的代换能力大于  $Na^+$ , 因此, 在  $K^+$  体系所测定的  $CEC_K$  值反映了土壤胶体所带的总电荷量。在  $Mg^{2+}$  体系, 土壤胶体用  $BaSO_4$  所饱和, 在滴定过程中整个悬液 pH 不变, 离子交换仅涉及到扩散层中  $Ba^{2+}$  与溶液中  $Mg^{2+}$  的交换, 交换的起始阶段整个悬液的电导基本不变, 说明了交换过程可变电荷组分中  $H^+$  没有被交换出来, 因此所测定的 CEC 实际上代表了土壤胶体的永久负电荷量,

用  $CEC_p$  表示。各种土壤胶体的表观阳离子代换量的大小为: 塋土 > 黑垆土 > 黄绵土 > 黄褐土, 它们之间的差异不大;  $CEC_p$  的大小为 塋土 > 黄绵土 > 黑垆土 > 黄褐土, 3 种黄土性土壤胶体的  $CEC_p$  差异不大, 主要归因于它们的矿物成分基本相同。

### 3 结 论

1) 将加碱量  $20 \text{ cmol/kg}$  时, 对应各加碱量的电导率  $K$  称为表观碱量电导率, 在此范围内, 表观碱量电导率的变化率 ( $dK/dq$ ) 是反映不同土壤胶体表面吸附性离子解离难易的特征参数。

2) 各土壤胶体  $Na^+$ 、 $K^+$  的表观摩尔电导率的降幅大小证实了供试土壤胶体含有一定量的可变电荷组分。表观摩尔电导率增加区的斜率  $d\Lambda_m/dq$  称为碱量摩尔电导率, 其值大小为: 黄褐土 > 黑垆土 > 黄绵土 > 塋土, 佐证了塋土胶体表面负电荷量大。

3)  $CEC_{Mg}$  代表了土壤胶体的永久负电荷量,  $CEC_{Na}$ 、 $CEC_K$  反映了土壤胶体表面所带的总电荷量, 称为表观阳离子代换量; 各种土壤胶体的表观阳离子代换量 CEC 和  $CEC_p$  的大小为: 塋土 > 黄绵土 > 黑垆土 > 黄褐土。

### [参考文献]

- [1] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞, 等. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1996
- [2] 熊毅, 陈家坊, 武玫玲, 等. 土壤胶体(第2册)[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [3] 李成保. 土壤电导研究法及其应用[J]. 土壤学进展, 1989, 17: 1- 8
- [4] Conkling B L, Blanchar R W. Calcium, Magnesium, and Potassium diffusion coefficients in soil estimated from electrical conductance[J]. Soil Sci Soc Am. J., 1989, 53: 1685- 1690
- [5] Li C B, Yu T R. Conductivity dispersion of variable charge soils and its relation to the kind of electrolytes[J]. Soil Sci, 1987, 144: 403- 407.
- [6] Rhue D. Coupled diffusion of exchangeable cations in soil[J]. Soil Sci Soc Am. J., 1992, 56: 683- 689

## Character of electrical conductance of soil colloid under constant charge

YANG Ya-ti, ZHANG Yi-ping, ZHANG Xing-fu

(1 College of Life Science, 2 College of Resources and Environment, Northwest Science and Technology University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

**Abstract:** The electrical conductance of soil colloids under constant charge are determined with electrical conductance titration method, and a few characteristic parameters are suggested: apparent alkali amount electrical conductivity, the contributive rate of alkali electrical conductance. These parameters reflect the dissociation degree of adsorbed cations on different soil colloids. CECE value determined by electrical conductance titration method is related to titration system.

**Key words:** constant charge soil colloid; electrical conductance; apparent molar conductivity