

可变电电荷土壤和恒电荷土壤与氢离子的反应动力学

朱茂旭, 蒋新, 季国亮 (中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008, E-mail: zhumaoxu@hotmail.com)

摘要: 在研究可变电电荷土壤和恒电荷土壤与 H^+ 的反应动力学中, 重点考察了 H^+ 、表面正电荷和可溶性铝随时间变化的特征及影响因素。结果表明, 1 类土壤中 H^+ 消耗都可分快速反应和慢速反应 2 个阶段, 但其具体表现和影响因素不同; 因氧化铁含量不同, H^+ 加入后 2 类土壤表面正电荷变化存在明显差异; 可溶性铝随时间的变化主要受土壤粘土矿物组成、溶解度及溶解动力学控制; 2 类土壤的可溶性铝的变化可同时用修正的 Elovich 方程和双常数速率方程描述。

关键词: 可变电电荷土壤; 恒电荷土壤; 动力学; 氢离子

中图分类号: X144 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)03-05-0049

Kinetics of Interaction of H^+ with Constant and Variable Charge Soils

Zhu Maoxu, Jiang Xin, Ji Guoliang (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China
E-mail: zhumaoxu@hotmail.com)

Abstract: The kinetics of interaction of H^+ ions with constant and variable charge soils were studied, among which changes of H^+ concentration, positive surface charge and soluble Al with time and their influencing factors were investigated in detail. The results showed that the consumption processes of H^+ ions in both constant and variable charge soils could be divided into fast and slow processes, but the manifestations and influencing factors were different for the two types of soils. The variations in positive surface charges for variable and constant charge soils, due to the difference in the contents of free Fe-oxides, are remarkably different and thus can not be modeled mathematically in the same manner for the two types of soils. The variations in soluble Al for both variable and constant charge soils were controlled by the components, solubility and solution kinetics of dominant clay minerals in soils, and could be described by both modified Elovich and two constant rate equations mathematically.

Key words: variable charge soils; constant charge soils; kinetics; hydrogen ions

土壤中 H^+ 的输入、积累及其转移是土壤酸化过程的核心^[1]。土壤中各种化学组分都可与 H^+ 离子反应, 但其机理和动力学各不相同。可变电电荷土壤和恒电荷土壤的表面化学特征不同。前人的研究认为^[2], H^+ 加入到土壤中后主要有 3 种去向: ① 转化为表面正电荷, ② 转化为水溶性铝, ③ 转化为可交换性酸。可变电电荷土壤与 H^+ 离子相互作用的动力学特征已有部分报道^[2,3], 但恒电荷土壤与 H^+ 离子相互作用的动力学特征及其与可变电电荷土壤的差异性还未见报道。本文研究可变电电荷土壤和恒电荷土壤中电荷表面与 H^+ 相互作用的动力学特征, 主要探讨 H^+ 离子输入土壤后土壤表面电荷和水溶性铝随时间的变化, 以便为阐明不同类型

土壤酸化过程和特点提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 土壤样品

采用典型的可变电电荷土壤和恒电荷土壤, 分别为赤红壤、红壤、砖红壤、棕壤和黄棕壤。以上样品的采样深度为 100 ~ 150 cm, 土壤的采样地点和主要性质列于表 1。可变电电荷土壤样品经风干后细磨过 60 目筛, 然后在 15 V/cm 电场强度下电渗析半个月以上, 电渗析过程中经常

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (49831005, 49904005);
国家博士后科学基金项目; 国家重点基础研究发展规划项目 (G1999011801-3)

作者简介: 朱茂旭 (1967 ~), 男, 博士后, 主要从事土壤环境化学研究。

收稿日期: 2000-09-06

用去离子水更换阴阳 2 室中的溶液,直到电渗析池阴、阳室中溶液的电导率不再变化为止.取出样品,在红外灯下烘干过 60 目筛备用.恒电荷土壤在电渗析前用 H_2O_2 去除有机质,加稀

HCl 去除其中的碳酸钙.其余步骤同上.然后经电渗析,最后烘干过 60 目筛备用.电渗析的目的是把土壤制成 H^+ 、 Al^{3+} 饱和的土壤,避免其它离子的干扰.

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physico-chemical quality of tested soils

土壤	采样地点	pH	粘粒含量/ %	CEC/ $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (pH=7)	主要粘土矿物	游离 Fe_2O_3 / %
红壤	江西进贤	5.1	41	10.7	高岭石、伊利石、氧化铁	4.86
赤红壤	广州石牌	5.6	47	5.37	高岭石、氧化铁	5.66
砖红壤	昆明黑龙潭	5.9	48.4	6.35	高岭石、铁-铝氧化物	22.3
棕壤	山东威海	6.4	23	14.41	蛭石、水云母、高岭石、石英	1.68
黄棕壤	南京	6.5	16	14.4	蛭石、水云母、蒙脱石、石英	1.75

1.2 实验方法

称取上述备用土壤样品各 25.00g 置于 1000 ml 的烧杯中,加入 490 ml 去离子水并搅拌 30 min.

另准确吸取 10.00 ml 0.1 mol/L HCl 溶液,迅速加入上述正在搅拌的悬液体系中并开始计时.按一定的时间间隔(1 3 5 10 15 20 30 40、60 min)从正在搅拌的均匀混合悬液体系中分离出大约 30 ml 左右的悬液,并立即倒入真空抽滤装置中抽滤分离,整个抽滤过程最长不超过 15s.然后分别测定不同时间间隔分离的清液的 pH 值、土壤表面电荷量和可溶性铝的浓度.

1.3 分析方法

表面正电荷的测定:当用离子吸附法测定土壤的表面电荷时,通常使土壤在不同 pH 时吸附一定浓度的盐(如 NH_4Cl)的阳离子和阴离子,其吸附量分别称为土壤的表面负电荷量和表面正电荷量.在本实验体系中,所有样品都经过电渗析的 H 、 Al 饱和土壤,在加入 HCl 和 NaCl 的混合溶液后体系中的阴离子除了浓度极低的 OH^- 外,主要为 Cl^- .因此在本文中用土壤 Cl^- 的吸附量及其变化来反映表面正电荷的大小和变化^[2]. Cl^- 的测定用丹麦产 ABU80 型自动电位滴定仪测定,滴定液为 AgNO_3 溶液.

可溶性铝的测定:可溶性铝用 8-羟基喹啉分光光度法测定,比色波长为 395nm,显色时间为 15s,具体方法见 Luster 等^[4].因为所用样品采样深度均为 100 ~ 150cm,且对含有机质稍高

的棕壤和黄棕壤进行了去有机质处理,在纯化样品时又用 NaOH 溶液进行了分散处理,因此在可溶性铝测定中没有考虑有机质对铝的影响.pH 用玻璃电极测定,参比电极饱和甘汞电极.

2 结论与讨论

2.1 H^+ 浓度的变化

图 1 为土壤悬液中 H^+ 离子浓度随时间的变化, H^+ 初始浓度为 2.0 mmol/L.从图 1 可看出,2 类土壤的悬液对输入的 H^+ 的消耗过程有较大的区别,实验中 H^+ 浓度的变化可分为 2 个阶段:第 1 阶段为快速过程,第 2 阶段为慢速过程.而第 1 阶段中 H^+ 的消耗量远大于第 2 阶段.对 3 种可变电荷土壤而言,铁质砖红壤的第 1 阶段 H^+ 消耗量远远大于红壤和赤红壤,而红

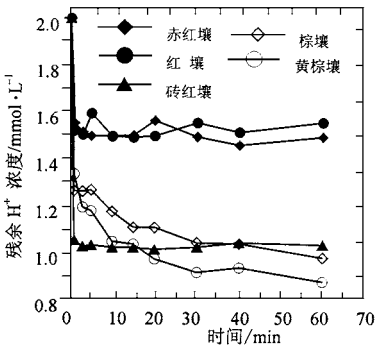


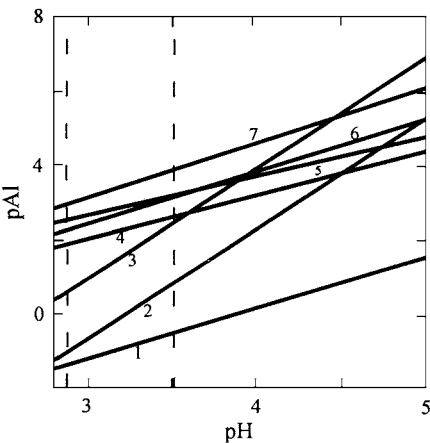
图 1 悬液中残余 H^+ 浓度随时间的变化

Fig.1 Variation of H^+ concentration in suspension solution with time

壤和赤红壤的比较接近.但第 2 阶段中 H^+ 浓度变化不明显.对 2 种恒电荷土壤而言,黄棕壤的第 1 阶段 H^+ 消耗量大于棕壤,且在第 2 阶段中 H^+ 浓度仍然存在明显下降过程.

已有的研究结果表明^[5], H^+ 可使土壤颗粒表面的 $-OH$ 基团发生质子化作用,它是一快速反应,并主要由扩散作用控制.因此可变电荷土壤中 H^+ 快速消耗过程应是由质子化作用引起的.质子化作用的强弱主要与 $Fe-OH$ 和 $Al-OH$ 等基团,特别是 $Fe-OH$ 基团的性质和数量有关.由表 1 可知,铁质砖红壤氧化铁的含量最高,因此快速过程中 H^+ 消耗量较红壤和赤红壤都大得多.恒电荷土壤含有很少的氧化铁,因此消耗于 $Fe-OH$ 基团质子化作用的 H^+ 应比可变电荷土壤少得多.但实际上 2 种恒电荷土壤仍存在快速反应过程,且消耗的 H^+ 量大于红壤和赤红壤.这表明恒电荷土壤中 H^+ 快速反应除少量的质子化作用外,还存在其它快速过程.例如,有 H^+ 交换土壤表面的可交换性铝的过程^[5],根据 H^+ 在土壤中的转化机理可知^[2],慢速反应阶段 H^+ 主要参与溶解矿物和转化为可交换性酸等,这 2 个过程都是慢速反应.虽然 H^+ 与外表面的 $Fe-OH$ 质子化作用达到极限,但仍不排除少量的 H^+ 继续与 H^+ 较难到达的矿物内表面的 $Fe-OH$ 发生质子化作用,但对 H^+ 的消耗而言这已不重要.因此,慢速过程是 H^+ 转化为可溶性铝和可交换性酸 2 动力学过程.对可变电荷土壤而言,因在快速过程中消耗了较多的 H^+ ,使得参与慢速反应的 H^+ 浓度下降,同时,这些土壤中的粘土矿物中,以难为 H^+ 溶解的高岭石为主.因此在实验时间范围内慢速反应不明显, H^+ 浓度也无明显变化.对恒电荷土壤而言,尽管在快速阶段也消耗了一定的 H^+ ,因这 2 种土壤都含有较多的蛭石,在本实验 $pH\ 2.88 \sim 3.51$ 范围内(图 2 中 2 垂直虚线之间)的溶解度最大(图 2 根据 Lindsay^[6]所给化学平衡及平衡常数理论计算获得);根据化学计量关系^[6],等当量的蛭石比其它粘土矿物消耗的 H^+ 量多些.因此,尽管蛭石的溶解速率不是最大^[7],但在一定的时间内慢

速过程仍然会有较明显的 H^+ 消耗.需要指出,虽然在实验时 3 种可变电荷土壤在慢速过程中 H^+ 的浓度几乎不变,但在长时间的平衡实验中($> 48\ h$), H^+ 的浓度还是有较明显的变化,因此可变电荷土壤中粘土矿物的溶解可能是一个更缓慢的过程.



1. 蛭石 2. 无定型 $Al(OH)_3$ 3. 三水铝石
4. 伊利石 5. 蒙脱石 6. 水云母 7. 高岭石
图 2 含铝粘土矿物的 $pAl-pH$ 关系

ig. 2 Relationship between pAl and pH of $Al-Fe$ clay minerals

2.2 Cl^- 浓度的变化

土壤表面正电荷的增加是质子化作用的直接结果,而质子化作用的程度与 $-OH$ 基团的性质及数量密切相关^[5].土壤表面正电荷的增加将吸附更多的阴离子,使得悬液中的主要阴离子(Cl^- 离子)浓度下降,因此质子化作用的动力学特征可从 Cl^- 浓度变化得到体现.

图 3 为土壤悬液中 Cl^- 浓度随时间的变化, Cl^- 起始浓度为 $2.0\ mmol/L$.从图 3 可看出, H^+ 加入后可变电荷土壤悬液中的 Cl^- 浓度急剧下降,且也存在一快速变化过程和慢速变化过程.但对恒电荷土壤,在初始阶段 Cl^- 浓度迅速下降,然后几乎不变.在快速变化阶段 3 种可变电荷土壤中 Cl^- 变化量大小顺序为:砖红壤 $>$ 红壤 $>$ 赤红壤,且都明显大于 2 种恒电荷土壤,恒电荷土壤中黄棕壤大于棕壤.2 种恒电荷土壤因只含很少量的可发生质子化作用的基团,因此 H^+ 加入后正电荷增加量应较少,且在很短的时间内反应就可达到平衡,随后将不再

有明显的变化.在初始阶段 2 种恒电荷土壤悬液中的 Cl^- 都有迅速降低过程,但比可变电荷土壤的变化小得多,且在随后过程中几乎无明显变化.而可变电荷土壤在初始阶段悬液中的 Cl^- 浓度大幅度降低后仍有较明显的变化.对这一现象可做如下解释:因可变电荷土壤含有较多的氧化铁,在反应初期 H^+ 主要与易发生反应的粘土矿物外表面的 $\text{Fe}-\text{OH}$ 基团发生质子化作用,随后才与内表面的 $\text{Fe}-\text{OH}$ 发生作用,且前一过程应比后一过程快^[8],从而表现出快和慢 2 个阶段.从图 3 和表 1 可见,可变电荷土壤中加入 H^+ 后,土壤表面正电荷的增加虽与土壤中氧化铁的含量有一定的关系,但并不呈比例关系.例如,红壤和赤红壤加入 H^+ 后表面正电荷的差别比 2 种土壤中氧化铁含量的差别大得多.这是因为氧化铁并不是与粘土矿物机械地混合在一起,而是以不同的方式与粘粒相结合^[9],而且不同类型土壤中氧化铁的形态也不一样.

素所导致:① $\text{Fe}-\text{OH}$ 和 $\text{Al}-\text{OH}$ 等质子化过程比铝溶解反应快得多,土壤中氧化铁含量越高, $\text{Fe}-\text{OH}$ 质子化消耗的 H^+ 量就越大,从而降低了参与溶解反应的 H^+ 浓度,因此降低了铝的释放,特别是初始阶段铝的释放量.3 种可变电荷土壤与 H^+ 快速反应阶段可溶性铝的增加幅度刚好与土壤氧化铁含量成反相关关系正是这一机制的体现.② 土壤中主要粘土矿物的溶解度和溶解动力学可一定程度地制约可溶性铝的释放量及动力学特征^[8].在本实验的 pH 范围内,可变电荷土壤中铝的溶解主要由无定型 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、三水铝石决定,其次是伊利石(图 2),3 种土壤中的粘土矿物组成(表 1)及溶解动力学特征也存在差异.以上 2 方面的因素是可变电荷土壤可溶性铝释放动力学存在差异的原因.恒电荷土壤中黄棕壤释放的可溶性铝比棕壤多.2 种恒电荷土壤的可溶性铝的增加量大于赤红壤和砖红壤.根据主要粘土矿物的溶解度分析(图 2),所有粘土矿物中蛭石的溶解度最大.由表 1 可见,恒电荷土壤中蛭石的含量较多,且恒电荷土壤中质子化作用消耗的 H^+ 也少,因此恒电荷土壤中释放的铝应最多,但在实验中红壤释放的铝却多于恒电荷土壤(图 4).这主要是由各粘土矿物的溶解动力学特征决定的.研究表明^[7],粘土矿物中蛭石的溶解速率较小,因此蛭石较小的溶解速率是导致恒电荷土

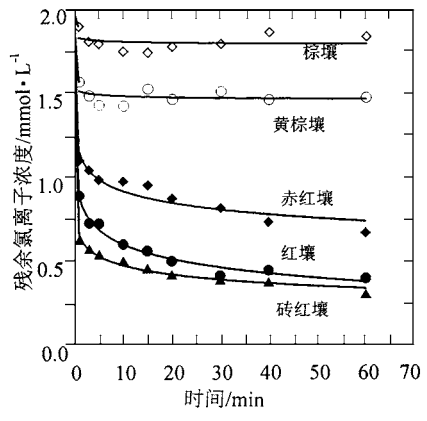
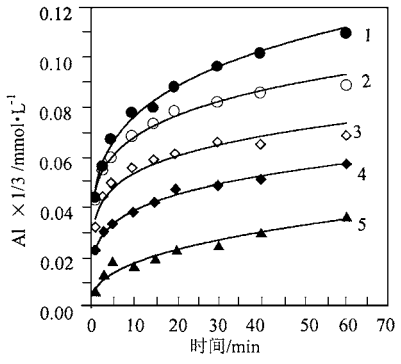


图 3 悬液中残余 Cl^- 浓度随时间的变化
Fig.3 Variation of Cl^- concentration in suspension solution with time

2.3 可溶性铝浓度的变化

土壤悬液中 H^+ 浓度达到一定程度后,除部分 H^+ 消耗于质子化作用和转化为可交换性酸外,还有一部分用于溶解粘土矿物中的铝,图 4 为土壤悬液中可溶性铝随时间的变化.可变电荷土壤释放的可溶性铝的大小顺序为:红壤 > 赤红壤 > 砖红壤.这一关系主要由 2 种因



1. 红壤 2. 黄棕壤 3. 棕壤 4. 赤红壤 5. 砖红壤
图 4 悬液中可溶性铝浓度随时间的变化
Fig.4 Variation of soluble aluminium concentration in suspension solution with time

壤在相同时间内释放的铝少于红壤的原因.

2.4 铝离子和 Cl⁻ 浓度变化的动力学描述

目前,有关土壤化学过程令人满意的动力学方程不多^[7,10].笔者用常见的反应动力学经验方程对 1 min 以后的实验结果进行了拟合.结果表明,可变电荷土壤和恒电荷土壤悬液中的 Al³⁺ 浓度变化可很好地用修正的 Elovich 方程和双常数速率方程描述(表 2);而 Cl⁻ 浓度变化的拟合情况则不然,对可变电荷土壤可很好地用修正的 Elovich 方程和双常数速率方程描述,但对恒电荷土壤的拟合结果却很不理想.

表 2 悬液中可溶性 Al³⁺ 残余 Cl⁻ 浓度变化动力学拟合参数

Table 2 Variable kinetics parameters of soluble aluminium and remains chlorine ions concentration							
悬液	土壤	修正的 Elovich 方程 : $c_t = a \lg(t) + b$			双常数速率方程 : $\lg c_t = a \lg(t) + b$		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ¹⁾	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i>
可 溶 性 Al ³⁺	赤红壤	0.00822	0.02080	0.991	0.21215	- 3.77378	0.997
	红 壤	0.01604	0.04092	0.993	0.22173	- 3.10207	0.996
	砖红壤	0.006400	0.00467	0.949	0.39178	- 4.96383	0.959
	棕 壤	0.008900	0.03383	0.991	0.18063	- 3.35573	0.974
	黄棕壤	0.01151	0.04233	0.998	0.17907	- 3.11397	0.994
残 余 Cl ⁻	赤红壤	- 0.10252	1.15567	0.939	- 0.11568	0.17095	0.916
	红 壤	- 0.12467	0.88904	0.988	- 0.20621	- 0.06828	0.980
	砖红壤	- 0.07669	0.65320	0.983	- 0.16531	- 0.38269	0.961
	棕 壤	- 0.01059	1.82932	0.280	- 0.00571	0.60333	0.274
	黄棕壤	- 0.01332	1.51465	0.384	0.00870	0.41429	0.374

1) *R* 为相关系数

进行.上面提到的 3 个主要过程中 ①和 ③都不可能成为控制步骤.拟合结果表明铝的释放可同时用 2 个动力学方程描述,在动力学研究中类似的多解现象是较常见的^[7].

同样没有详细考察 0 ~ 1 min 之间 Cl⁻ 浓度的变化.就其快速变化阶段而言,无论可变电荷土壤还是恒电荷土壤,因质子化为一相当快的过程,扩散作用应该是控制步骤,所以抛物线扩散方程应可描述其动力学过程.类似的结果已有报道^[7].3 种可变电荷土壤中 Cl⁻ 浓度变化的慢速过程 Cl⁻ 浓度随时间变化可用修正的 Elovich 方程和双常数速率方程描述,表明这 2 个方程都可以描述 H⁺ 与矿物内表面质子化作用这一相对慢的过程.因恒电荷土壤在快速反应后几乎不存在以上反应机制,因此 Cl⁻ 浓度保持不变,用以上 2 个方程自然不能得到理想的拟

对铝的溶解过程而言,应包括 3 个主要过程:① H⁺ 扩散到反应位;② H⁺ 与反应位的化学反应;③ 反应产物扩散到悬液中.其中控制步骤是化学反应^[8].拟合结果也表明不能用抛物线扩散方程来拟合. Al³⁺ 溶解反应相对反应物和生成产物的扩散运移是一慢速反应,所以整个溶解反应的动力学特征将由慢速步骤控制.本研究没有详细考察 0 ~ 1 min 之间 Al³⁺ 浓度的变化,但相信在 1 min 内 Al³⁺ 的释放也应由该机制控制.因为在 1 min 内 H⁺ 浓度相对较高,而 Al³⁺ 浓度又相对较低,扩散过程很容易

合结果.

参考文献:

1 Ruess J O, Cosby B J, Wright R F. Chemical processes governing soil and water acidification. *Nature*, 1987, **329**: 27 ~ 32.

2 Zhang F S, Zhang X N, Yu T R. Reactions of hydrogen ions with variable charge soils: I. Mechanisms of reaction. *Soil Sci.*, 1991, **151**(6): 436 ~ 443.

3 Zhang F S, Ji G L, Yu T R. Reactions of hydrogen ions with variable charge soils: II. Kinetics of reaction. *Soil Sci.*, 1991, **152**(1): 25 ~ 32.

4 Luster J, Yang A, Spostio G. On the interpretation of labile aluminum as determined by reaction with 8-hydroxyquinoline. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1993, **57**: 976 ~ 980.

5 Yu T R. *Chemistry of Variable Charge Soils*. New York: Oxford University Press, 1997. 339 ~ 367.

6 Lindsay W L. *Chemical Equilibria in Soils*. New York: John Wiley & Sons, 1979. 57 ~ 77.

7 Sparks D K. *Kinetics of Soil Chemical Processes*. San Diego: Academic Press, 1989. 39 ~ 60.

8 Aringhieri R, Pardini G. Protonation of soil particle surfaces: kinetics. *Can. J. Soil Sci.*, 1985, **65**: 677 ~ 686.

9 Yu T R, Zhang X N. Physical-chemical properties of red soils of China. *Proc. Intern. Symp. Red Soils*, Science Press-Elsevier, Beijing - Amsterdam, 1986, 409 ~ 441.

10 Sparks D L. Kinetics of ionic reactions in clay minerals and soils. *Adv. Agron.*, 1985, **38**: 231 ~ 266.