

可变电荷土壤对 SO_4^{2-} 的吸附

章钢娅 张效年 于天仁

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文研究了三种带可变电荷的红壤在恒定 pH 和 Cl^- 离子存在条件下对 SO_4^{2-} 的吸附。三种红壤的 OH^- 释放量分别仅占 SO_4^{2-} 吸附量的 12%, 14% 和 20%。砖红壤在 pH 5.0 时的电荷变化占所吸附的 SO_4^{2-} 的 64—82%。作者认为大部分 SO_4^{2-} 以置换水合基的方式被吸附。

关于土壤对 SO_4^{2-} 的吸附的研究,过去的工作着重于各种土壤或土壤物质吸附的数量,而对吸附机理的探讨较少。Rajan^[1,2] 用合成的水合氧化铝和水铝英石对 SO_4^{2-} 吸附时引起的 OH^- 释放及表面电荷的变化,作过定量的测定和计算。但在土壤研究中,尚未见有定量的结果。

土壤的组成和性质比单一的矿物复杂得多。土壤中 SO_4^{2-} 的吸附特点可能与单一的矿物不同。本工作是从定量的角度研究我国几种代表性可变电荷土壤对 SO_4^{2-} 的吸附所引起的土壤性质的变化,并从配位交换的机理,讨论土壤吸附 SO_4^{2-} 的特点。

一、方 法

工作中选用了由江西第四纪红色粘土发育的红壤、广州花岗岩发育的赤红壤和广东徐闻玄武岩发育的砖红壤。标本均采用底土,以电渗析法制成氢、铝质土壤。

取土壤标本 4 克,以土:液为 1:5 加入 0.2M NaCl 溶液。调至一定的 pH 值后加入 Na_2SO_4 溶液,反应半小时后,取其上清液,用安培滴定法^[3]测定溶液中 SO_4^{2-} 的含量。反应是在恒定的 pH 条件下进行。用一自动滴定装置随时自动加入 HCl 以中和反应过程中释放的 OH^- ,并据以计算 SO_4^{2-} 的吸附所引起的 OH^- 的释放量。

二、结果和讨论

研究结果表明,红壤对 SO_4^{2-} 的吸附量随 SO_4^{2-} 加入量的增加而增加。三种土壤比较起来,砖红壤吸附 SO_4^{2-} 的能力较强。可变电荷土壤对 SO_4^{2-} 的吸附量受 pH 的强烈影响。由图 1 可见,随着 pH 的降低,三种红壤吸附的 SO_4^{2-} 量均增多。

由于土壤吸附的 SO_4^{2-} 与氧化物表面的羟基进行配位交换,羟基由土壤表面进入溶液。由图 2 可见,随着 SO_4^{2-} 加入量的增加, OH^- 的释放量也增加,其中砖红壤的 OH^- 释放量最大。

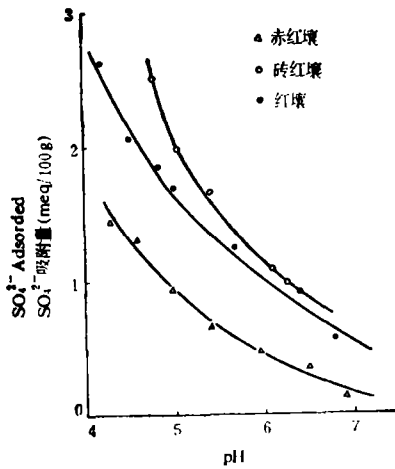


图 1 pH 对 SO_4^{2-} 吸附量的影响(每 100 克土加 7 毫克当量 SO_4^{2-})

Fig. 1 The effect of pH on adsorption of SO_4^{2-} (SO_4^{2-} added: 7 meq 100g^{-1})

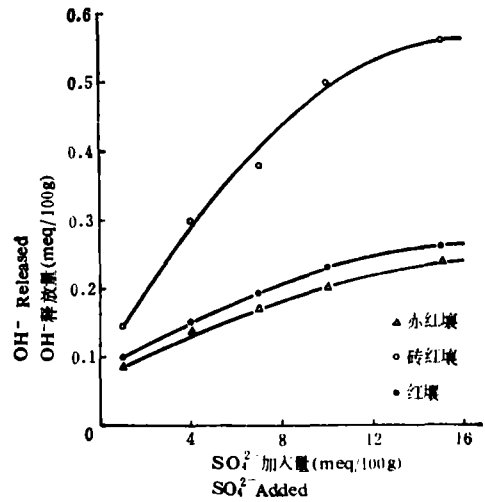


图 2 三种土壤的 OH^- 释放量

Fig. 2 OH^- released from Latosol, Lateritic red earth and Red earth

值得注意的是释放的 OH^- 量与吸附的 SO_4^{2-} 量的比值很小。由表 1 可见, 三种土壤的 $\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比基本不随 SO_4^{2-} 的吸附量而变, 红壤平均为 0.12, 赤红壤平均为 0.14, 砖红壤平均为 0.20。Rajan^[1,2] 报道人工制备的水合氧化铝的 $d(\text{OH}^-)_{\text{释放}}/d(\text{SO}_4)_{\text{吸附}}$ 从吸附 SO_4^{2-} 50 微克当量/克时的 0.3 增加到 800 微克当量/克时的 0.7, 人工合成的和天然的水铝英石的 $\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 值分别为 0.85 和 0.81。可见, 供试土壤的 $\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值较用水合氧化铝和水铝英石得到的结果小得多。

表 1 三种土壤吸附 SO_4^{2-} 后的 $\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 值 (pH 5.0)

Table 1 Ratio of $\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$ after adsorption of SO_4^{2-} by soils (pH 5.0)

SO_4^{2-} 加入量(毫克当量/100克) SO_4^{2-} added (meq 100g^{-1})	$\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$		
	红壤 Red earth	赤红壤 Lateritic red earth	砖红壤 Latosol
1.0	0.17	0.16	0.18
4.0	0.10	0.13	0.22
7.0	0.12	0.14	0.22
10.0	0.13	0.13	0.19
15.0	0.10	0.13	0.18
平均	0.12	0.14	0.20

可变电荷土壤吸附 SO_4^{2-} 后可以有 OH^- 基的释放, 也可以有表面电荷的改变^[4]。测定了富含铁铝氧化物的砖红壤在 pH5 时吸附不同量的 SO_4^{2-} 后有关性质的变化 (表 2)。虽然砖红壤的 ZPNC 为 4.7, 但其所含的铁、铝氧化物的 ZPC 应该高于 pH5, 所以在 pH5 时每百克土壤仍带有约 1 毫克当量的正电荷。从表 2 可见, 随 SO_4^{2-} 吸附量的增

加,正电荷减少,负电荷增加。总电荷变化占 SO_4^{2-} 吸附量的 64—82%,大大超过了 OH^- 的释放量(12—18%)。

表 2 砖红壤吸附 SO_4^{2-} 后土壤性质的变化(毫克当量/100 克, pH5.0)

Table 2 Changes of properties of Latosol after adsorption of SO_4^{2-}
(meq 100g⁻¹, pH5.0)

SO_4^{2-} 吸附 SO_4^{2-} adsorbed	OH^- 释放 OH^- released	正电荷减少* Decrease in positive charge	负电荷增加* Increase in negative charge	占 SO_4^{2-} 吸附(%) As % of SO_4^{2-} adsorbed		
				OH^- 释放 OH^- released	净电荷变化 Change in net charge	合计 Sum
0.78	0.14	0.32	0.19	18	65	83
1.43	0.19	0.58	0.44	13	71	84
2.44	0.30	0.88	0.68	12	64	76
2.84	0.37	0.98	1.11	13	73	86
2.94	0.50	0.98	1.43	17	82	99

* 土壤原带正电荷 0.98 毫克当量/100 克,负电荷 2.25 毫克当量/100 克。

在铁铝氧化物的表面上, SO_4^{2-} 能以不同的方式进行配位交换,置换 OH^- 或 H_2O 。在各种可能的机理中,有的有 OH^- 的释放,同时也有电荷的变化;有的没有 OH^- 的释放,但有电荷的变化。

从本工作的结果看,可能大部分 SO_4^{2-} 是以置换水合基的方式被吸附。这是土壤中 $\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比较小的一个重要原因。

还应该注意,表 2 中的“合计”一栏中的数字不等于 100%,即土壤吸附 SO_4^{2-} 后释放的 OH^- 与电荷变化量之和较吸附的 SO_4^{2-} 量为小。这可能是由于在土壤表面带有正电荷时有一部分 SO_4^{2-} 离子存在于双电层中(虽然在实验中有大量 Cl^- 离子存在),也可能是 SO_4^{2-} 与土壤表面上的硅酸根配位交换所致。

本工作提出了两个值得注意的问题:一个是,土壤对 SO_4^{2-} 的吸附情况与纯氧化铁铝不同,因此根据对后者的研究结果提出的关于 SO_4^{2-} 与表面配体置换,形成双核桥接配合物(FeOSO_4OFe)的模式,不一定适用于土壤。因为两类物质的各种基团的密度及其活动度,都可能有很大的差异。另一个是,红壤类土壤吸附 SO_4^{2-} 时引起的土壤性质的变化,主要是表面电荷的变化。这个现象在可变电荷土壤中具有多大的代表性,现在还难说,如果具有普遍性,则从某种意义上看,对于这类负电荷数量偏少的土壤来说,吸附 SO_4^{2-} 后负电荷的增加在提高土壤的保持养分阳离子的能力方面应该具有一定的价值。

参 考 文 献

- [1] Rajan, S. S. S., 1978: Sulfate adsorbed on hydrous alumina, ligands displaced, and changes in surface charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42: 39—44.
- [2] Rajan, S. S. S., 1979: Adsorption and desorption of sulfate and charge relationships in allophanic clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43: 65—69.
- [3] Zhang Gang-ya, Zhang Xiao-nian and Yu Tian-ren, 1986: Determination of sulfate in soil by an amperometric titration method. in "Current Progress in Soil Research in PRC", *Soil Sci. Soc. of China*, pp. 100—106, Jiangsu, PRC.
- [4] Bolan, N. S. and Borrow, N. J., 1984: Modelling the effect of adsorption of phosphate and other anions

on surface charge of variable charge oxides. *J. Soil Sci.*, 35: 273—281.

ADSORPTION OF SULFATE BY VARIABLE CHARGE SOILS

Zhang Gangya, Zhang Xiaonian and Yu Tianren

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

Summary

Adsorption of sulfate by three red soils carrying variable amounts of electrical charge at constant pH in the presence of Cl^- ions was studied. The hydroxyl ions released from Red earth, lateritic red earth and latosol accounted for only 12%, 14% and 20% of the amounts of sulfate adsorbed by the three soils respectively. For a latosol at pH 5.0, the change in electrical charge accounted for 64—82% of the adsorbed sulfate. It is suggested that most of the sulfate was adsorbed through the displacement of coordinated water molecules in the surface of soil particles.