

# 用电导频散法研究 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 阴离子与土壤的相互作用\*

李成保 季国亮

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

**摘要** 本文介绍了采用电导频散装置测量分别含有  $10^{-4}\text{mol/L}$  HCl、 $5 \times 10^{-5}\text{mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $10^{-4}\text{mol/L}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  的黄棕壤、棕壤、黑土和砖红壤悬液 (20—30g/kg) 的电导频散曲线, 频散曲线上均呈现频率范围相当宽的坪区。频散曲线的特性分析结果表明, 黄棕壤和棕壤在 3 种酸溶液中的始散频率 (0.6—1kHz) 低于黑土悬液 (16—28kHz), 而砖红壤的始散频率最高 (25—47kHz);  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  离子与 4 种土壤的相对亲合力  $\left(\frac{\text{REC}_{1.5}}{\text{REC}_p} - 1\right)$  顺序为  $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{H}_2\text{PO}_4^-$ , 在不同土壤之间的顺序则随酸溶液而异。

**关键词** 电导频散曲线, 始散频率, 折点频率, 相对亲合力

**中图分类号** S153.2

用电导频散法研究阴离子与可变电荷土壤粘粒相互作用方面的研究结果已予报导<sup>[1]</sup>。最近, 作者采用电导频散法对阴离子与恒电荷土壤粘粒的相互作用进行了研究。本文将介绍分别含有  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  阴离子的黄棕壤、棕壤、黑土和砖红壤悬液的电导频散曲线, 通过对这些曲线的特性分析, 探讨这些阴离子与这三种恒电荷土壤相互作用的特点及其与可变电荷土壤者的异同点。

## 1 材料与方 法

### 1.1 样品制备

供试土壤为黄棕壤 (江苏南京)、棕壤 (山东威海)、黑土 (黑龙江哈尔滨) 和砖红壤 (广东徐闻), 取土深度为 80—100cm, 电析成 H-Al 质, 烘干后磨碎过 60 目筛备用。测定前, 称取一定量的土样, 置于三角瓶内, 然后加入一定量的稀酸液, 对于 HCl 和  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 浓度为  $10^{-4}\text{mol/L}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  则为  $5 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ ; 振荡 10 分钟后用超声波分散 45 分钟。供试土壤的某些化学性质和土壤悬液的 pH 列于表 1。

\* 国家自然科学基金资助项目, 批准号 49471041

收稿日期: 1998-02-10; 收到修改稿日期: 1998-08-21

表1 供试土壤的某些化学性质与悬液<sup>1)</sup> pH

Table 1 Some chemical properties of soils and pH of the soil suspensions

土壤 Soil	有机质	游离氧化铁	阳离子交换量	pH			
	Organic matter (g/kg)	Free Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/kg)	Cation exchange capacity (cmol/kg)	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
黄棕壤	4.3	15.3	16.6	4.65	4.75	4.95	5.32
棕壤	6.7	15.6	14.4	4.66	4.85	4.97	5.45
黑土	13.5	8.5	25.0	4.33	4.35	4.56	4.96
砖红壤	5.4	159	7.0	5.03	5.14	5.17	5.15

1) 悬液中粘粒浓度:黄棕壤、棕壤、黑土为20g/kg,砖红壤为30g/kg。

1.2 测量装置

电导频散测量装置见文献 [1, 2]。测量时施加的信号频率由 140Hz 可渐调至 1.5MHz。

1.3 测量步骤

由于实验条件下土壤悬液的离心清液很难获得,本工作中仅作悬液的电导频散测量。具体测量步骤见文献 [2]。所有实验是室温 18—20℃ 下进行,每个悬液从低频到高频的测量时间(1.5—2 小时)内水浴温度变化不超过 0.5℃。

2 结果与讨论

因为难以进行精确的温度校正,文中电导率均采用相对电导率表示。为了处理结果的方便,把 140Hz 下悬液电导率( $EC_0$ )作为基准值,其它频率下的悬液电导率( $EC$ )相对基准值的增量( $\Delta EC = EC - EC_0$ )与基准值之比( $\frac{\Delta EC}{EC_0}$ )作为该频率下悬液的相对电导率。本文的“相对电导率”与文献 [1] 的表示方法有所不同。不过这样的表示同样可以描绘与表征土壤悬液的电导频散特性。

2.1 不同土壤在酸溶液和纯水中的电导频散曲线

黄棕壤、棕壤、黑土和砖红壤在  $10^{-4} \text{ mol / L HCl}$ 、 $5 \times 10^{-5} \text{ mol / L H}_2\text{SO}_4$ 、 $10^{-4} \text{ mol / L H}_3\text{PO}_4$  和纯水中的电导频散曲线分别绘示于图 1 至图 4。十分明显,4 种土壤在不同酸溶液中的电导频散曲线上均有一个坪区,不过呈现坪区的频率范围随土壤和酸液而异;在纯水中的频散曲线是斜上的平滑曲线,不出现坪区。

2.2 不同土壤悬液的始散频率与频散曲线坪区

电导频散曲线(图 1—图 4)上相对电导率  $\Delta EC / EC$  为 0.01 所对应的信号频率可定义为该悬液开始出现显著频散的频率,简称始散频率。它可表征土壤悬液呈现频散效应的难易程度。表 2 列示出不同土壤悬液的始散频率。可以看出,黄棕壤和棕壤在 3 种酸溶液中的始散频率  $\leq 1 \text{ kHz}$ ;黑土悬液的始散频率明显升高,对于  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  分别为 16、25 和 28kHz,至于砖红壤分别高达 25、35 和 47kHz。当把这些结果与文献 [2] 者作一比

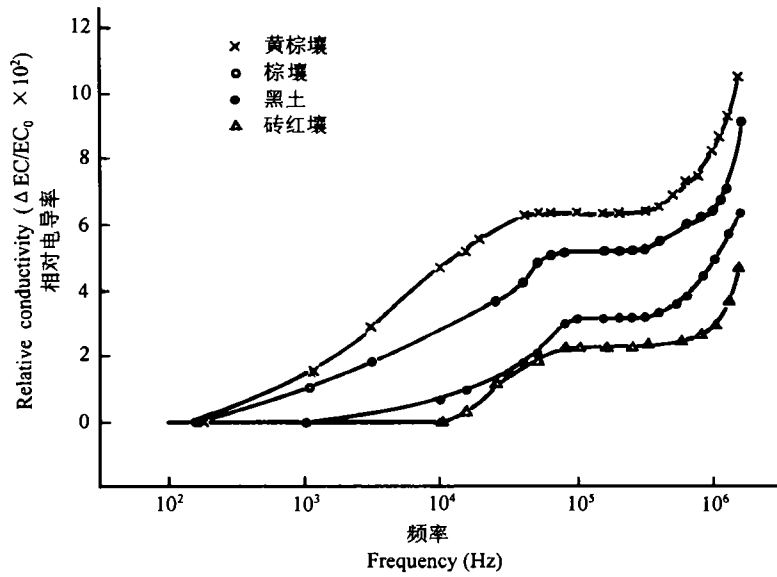


图 1  $10^{-4}$  mol/L HCl 中不同土壤悬液的相对电导率随信号频率的变化

Fig.1 Change in relative conductivity with signal frequency for different soil suspensions in  $10^{-4}$  mol/L HCl

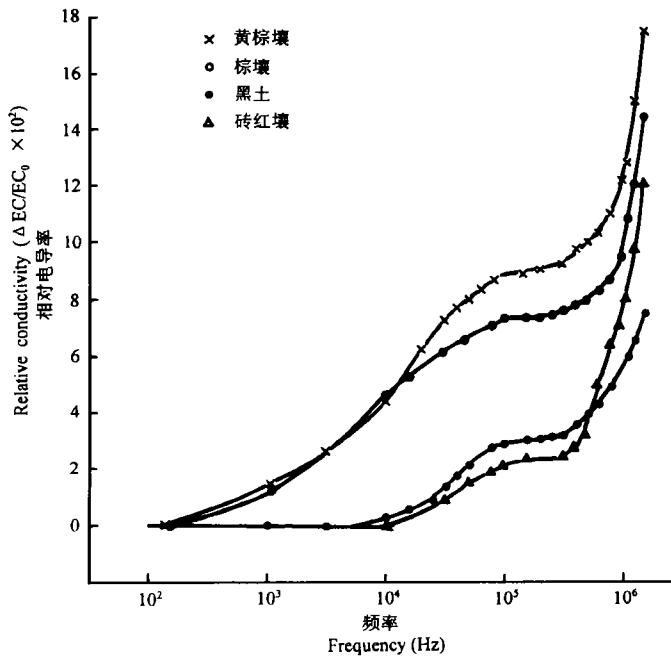


图 2  $5 \times 10^{-5}$  mol/L  $H_2SO_4$  中不同土壤悬液的相对电导率随信号频率的变化

Fig.2 Change in relative conductivity with signal frequency for different soil suspensions in  $5 \times 10^{-5}$  mol/L  $H_2SO_4$

较,易于发现,含有阴离子( $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 和 $H_2PO_4^-$ )的黄棕壤、棕壤悬液的始散频率比含阳离

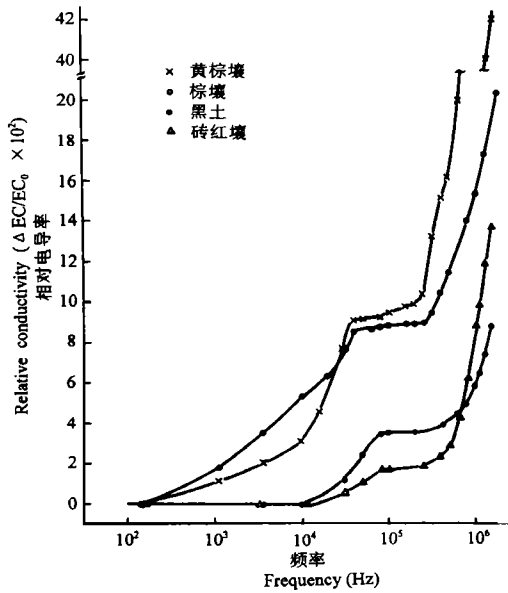


图3  $10^{-4}$  mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  中不同土壤悬液的相对电导率随信号频率的变化

Fig.3 Change in relative conductivity with signal frequency for different soil suspensions in  $10^{-4}$  mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$

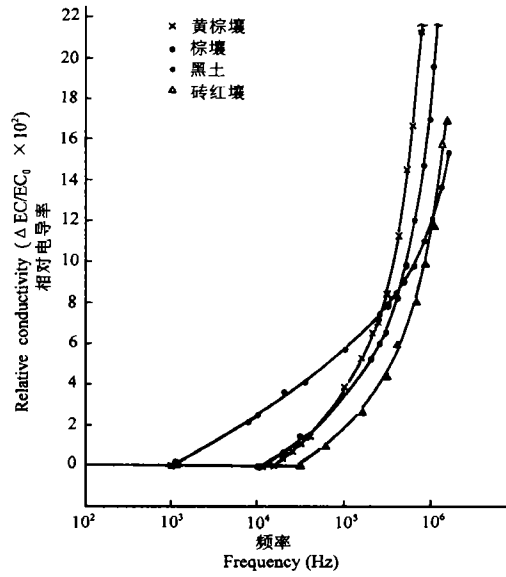


图4  $\text{H}_2\text{O}$  中不同土壤悬液的相对电导率随信号频率的变化

Fig.4 Change in relative conductivity with signal frequency for different soil suspensions in  $\text{H}_2\text{O}$

表2 不同土壤悬液的始散频率和坪区范围

Table 2 Threshold frequency of conductivity dispersion and frequency range of plateau region for different soil suspensions

土壤 Soil	始散频率 Threshold frequency (kHz)				坪区范围 Plateau range (kHz)		
	HCl	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	HCl	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_3\text{PO}_4$
黄棕壤	0.7	0.7	0.9	30	50—300	80—300	40—200
棕壤	1.0	0.9	0.6	27	60—300	80—300	40—250
黑土	16	25	28	3	90—300	80—300	80—300
砖红壤	25	35	47	66	80—600	100—300	80—250

子( $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Ba}^{2+}$ )者(25—74kHz)低得多,即呈现频散要容易得多;对于含阴离子的砖红壤悬液的始散频率,按本文的定义则为25—47kHz,按文献[3]中的定义则为55—79kHz,稍低于含阳离子者(80—100kHz)<sup>[3]</sup>,阴、阳离子呈现电导频散的趋势相近。不难设想,始散频率的高低是土壤与离子间电性吸附强弱的反映,恒电荷土壤与可变电荷土壤所吸附的阴、阳离子呈现电导频散的这些差别是由两类土壤电荷性质的不同所引起的。对于黑土,含阴离子的始散频率(16—28kHz)与含阳离子者(16—25kHz)相同。这可能与黑土的有机质含量高(表1)有关。这一有趣现象尚待进一步研究。

上述情况表明,除了黑土外,恒电荷土壤悬液含阴离子较含阳离子时容易呈现电导频散;而作为可变电荷土壤的砖红壤,不论含阴离子还是含阳离子,呈现电导频散的趋势几

乎相同。

黄棕壤、棕壤和砖红壤在纯水中的始散频率远高于含离子悬液,这是预料中的;但对黑土却刚好相反。黑土为何出现异常,目下尚不清楚。

表2还列出了图1—图4中频散曲线上出现坪区的频率范围。坪区的高端频率就是频散曲线的折点频率 $f_p$ 。可以设想,折点频率是一种离子与土壤粘粒之间具有两种不同结合强度的电导频散证据。当信号频率 $< f_p$ 时,只有弱结合的离子参与导电;当频率 $> f_p$ 时,强结合的离子才开始参与导电,随着外加频率的升高,呈现导电的强结合离子数量急剧增加。这可从图1—图3中的频散曲线看出。另一方面,图4曲线也支持这种设想。纯水中的土壤悬液,由于没有电解质离子与土壤发生作用,也就不存在二种不同结合强度的离子,所以频散曲线上不出现坪区。黄棕壤、棕壤和黑土悬液频散曲线的折点频率大多在300kHz左右,只有含 $H_3PO_4$ 的黄棕壤和棕壤要低一些(200—250kHz)。至于砖红壤,折点频率随酸液而有明显差别,对于含HCl、 $H_2SO_4$ 和 $H_3PO_4$ 者则分别为600、300和250kHz。

### 2.3 不同土壤对阴离子的相对亲合力

从上节对频散曲线的分析可知,折点频率 $f_p$ 是土壤悬液中具有二种结合强度的阴离子呈现电导频散值的分界点,折点频率以下和以上的相对电导率分别是弱结合和强结合阴离子的贡献。由于测试技术的限制,本研究中最高信号频率为1.5MHz。我们可以将1.5MHz和 $f_p$ 所对应的相对电导率之差( $REC_{1.5} - REC_p$ )看作是强结合阴离子的贡献。对于一定的土壤悬液来说,强结合和弱结合的阴离子量是一定的,对电导频散值的贡献也是一定的,因此,这二种电导频散值的比值( $REC_{1.5} - REC_p$ ) /  $REC_p$ 是定值。这里可以定义为相对亲合力,可以用它来表征阴离子与土壤相互作用的相对强度。表3汇列了这方面的结果。可以看出,不同土壤在3种酸溶液中的相对亲合力的大小顺序是相同的:  $HCl < H_2SO_4 < H_3PO_4$ 。但在不同土壤之间进行比较时即可发现,黄棕壤和棕壤在HCl和 $H_2SO_4$ 中的相对亲合力分别相同,而在 $H_3PO_4$ 中黄棕壤较棕壤者大1倍以上;黑土在3种酸溶液中的相对亲合力较接近, $H_2SO_4$ 和 $H_3PO_4$ 中约为1.4,HCl中为1.0;砖红壤在不同酸溶液中的相对亲合力差别很大, $H_2SO_4$ 和 $H_3PO_4$ 中的相对亲合力分别为HCl中者的4.1和7.4倍。总之,在不同土壤之间进行比较后可以排出如下的相对亲合力顺序: HCl中黑土 > 砖红

表3 不同土壤悬液在折点频率和1.5MHz下的相对电导率

Table 3 Relative conductivity at turning-point frequency ( $REC_p$ ) and a frequency of 1.5MHz ( $REC_{1.5}$ ) for different soil suspensions

土壤 Soil	$REC_p$			$REC_{1.5}$			相对亲合力 <sup>1)</sup> Relative affinity		
	HCl	$H_2SO_4$	$H_3PO_4$	HCl	$H_2SO_4$	$H_3PO_4$	HCl	$H_2PO_4$	$H_3PO_4$
黄棕壤	0.064	0.091	0.107	0.105	0.175	0.420	0.64	0.92	2.92
棕壤	0.055	0.075	0.089	0.091	0.144	0.203	0.65	0.92	1.28
黑土	0.031	0.031	0.036	0.063	0.075	0.089	1.03	1.42	1.47
砖红壤	0.025	0.027	0.019	0.046	0.121	0.137	0.84	3.48	6.21

$$1) \text{ 相对亲合力} = \frac{REC_{1.5}}{REC_p} - 1$$

壤 > 棕壤 ≥ 黄棕壤,  $H_2SO_4$ 中砖红壤 > 黑土 > 棕壤 = 黄棕壤,  $H_3PO_4$ 中砖红壤 > 黄棕

壤 > 黑土 > 棕壤。若把黑土除外,其余土壤对这些阴离子的相对亲合力顺序为,砖红壤大于黄棕壤和棕壤。在以前工作中<sup>[1]</sup>,我们曾用相对亲合力 $(RC_{1.7} - RC_p)/(RC_p - 1)$ 来表征阴离子与可变电荷土壤粘粒的相互作用。综合这两方面的结果,无疑可以得出这样的结论,即可变电荷土壤对这3种阴离子的相对亲合力大于恒电荷土壤(黑土除外);可变电荷土壤和恒电荷土壤对这些阴离子的相对亲合力在不同阴离子间具有相同的顺序: $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{H}_2\text{PO}_4^-$ 。由此可见,阴离子与土壤粘粒间的相对亲合力——相互作用强度既与土壤的类别有关,又与离子的种类密切相关。

### 3 结 论

通过以上对分别含 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 阴离子的黄棕壤、棕壤、黑土和砖红壤悬液的电导频散曲线的特性分析,在本试验条件下,可以得出如下结论:

1. 含 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 或 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 离子的4种土壤悬液的频散曲线上均出现频率范围相当宽的坪区,当外加信号频率高于坪区频率,曲线出现转折后陡升。
2. 黄棕壤和棕壤在 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 液中的始散频率很低(0.6—1kHz),黑土悬液的始散频率要高得多,分别为16、25和28kHz;砖红壤的始散频率最高,分别为25、35和47kHz。
3. 以相对亲合力为指标的 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 阴离子与这4种土壤的结合强度顺序为 $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ;在不同土壤之间随酸溶液而异,在 $\text{HCl}$ 液中黑土 > 砖红壤 > 棕壤 = 黄棕壤,在 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中砖红壤 > 黑土 > 棕壤 = 黄棕壤,在 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 中砖红壤 > 黄棕壤 > 黑土 > 棕壤。

### 参 考 文 献

1. Li Cheng-bao, Yu Tian-ren. Interactions of anions with the clay fraction of variable charge soils as inferred from conductivity dispersion. *Soil Sci.*, 1990, 150(6):831—835
2. 李成保,季国亮. 用电导频散法研究 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Ba}^{2+}$ 离子与土壤的相互作用. 见:黄昌勇等主编. 土壤化学研究与应用. 北京:中国环境科学出版社,1997. 105—108
3. 李成保. 电导. 见:于天仁等著. 可变电荷土壤的电化学. 北京:科学出版社,1996. 182—185

## INTERACTIONS OF $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ AND $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ANIONS WITH SOILS AS INFERRED FROM CONDUCTIVITY DISPERSION

Li Cheng-bao    Ji Guo-liang

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing 210008)

### Summary

In the present work, the electrical conductivity of yellow brown earth, brown earth, black soil and latosol suspensions in  $10^{-4}$  mol/L HCl or  $5 \times 10^{-5}$  mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  or  $10^{-4}$  mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  was measured with an apparatus with adjustable frequency. The results indicated that all the soil suspensions showed a conductivity dispersion phenomenon in all the acids. On all the conductivity-frequency curves a plateau region with a larger range of frequency appeared.

The characteristic analysis of electrical conductivity dispersion curves showed that the threshold frequencies of conductivity dispersion for yellow brown earth and brown earth suspensions (0.6—1kHz) were lower than that for black soil (16—28kHz), and that for latosol (25—47kHz) was the highest. The relative affinity  $\left( \frac{REC_{1.5}}{REC_p} - 1 \right)$  of four types of soil for  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  was of the order  $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Among four types of soil, the order of relative affinity varied with the kind of anions.

**Key words**    Conductivity dispersion curve, Threshold frequency, Relative affinity