

# 恒电荷土壤及可变电电荷土壤与离子间相互作用的研究

## I. 共存离子对 $\text{NO}_3^-$ 吸附的影响\*

徐明岗<sup>†</sup> 季国亮

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

**摘 要** 研究了我国典型 3 种可变电电荷土壤和 4 种恒电荷土壤在陪伴阳离子分别为  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  时和  $1 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{KCl}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  支持电解质中  $\text{NO}_3^-$  的吸附。结果表明,  $\text{NO}_3^-$  吸附量随 pH 的增加而减小。在添加相同浓度  $\text{NO}_3^-$  时, 3 种可变电电荷土壤对  $\text{NO}_3^-$  的吸附量顺序为  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{KNO}_3 > \text{NaNO}_3 > \text{KNO}_3 + \text{KCl} > \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$ ; 在初始  $\text{NO}_3^-$  浓度  $0.5 \sim 5 \text{ mmol L}^{-1}$  的范围内, 吸附量随浓度变化的关系符合 Langmuir 等温吸附式。由此求出与  $\text{NO}_3^-$  吸附结合能有关的常数 ( $K$ ) 在不同共存离子存在下数值较小且差异不大, 因此认为不同陪伴阳离子和不同伴随阴离子对  $\text{NO}_3^-$  吸附的电性机理影响不大, 只是改变了土壤表面的正电荷数量从而使吸附量发生变化。4 种恒电荷土壤对  $\text{NO}_3^-$  的吸附量通常很小, 其中在  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  介质中较在其他介质中稍大, 最大吸附量仅为  $1.5 \text{ mmol kg}^{-1}$  左右, 约为可变电电荷土壤的  $1/10$ , 且在浓度较低时常观察到负吸附。

**关键词**  $\text{NO}_3^-$  吸附, 陪伴阳离子, 伴随阴离子, pH

**中图分类号** S153.3

众多研究表明,  $\text{NO}_3^-$  是一种典型的非专性吸附离子, 其吸附除受电解质浓度和 pH 的强烈影响外<sup>[1-4]</sup>, 还受  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等伴随阴离子的影响<sup>[2,3,5]</sup>, 且不同阴离子的影响程度也有很大的差异<sup>[3]</sup>。目前, 研究较多集中于可变电电荷土壤, 且注重于阴离子对  $\text{NO}_3^-$  吸附的作用, 而有关恒电荷土壤及陪伴阳离子的影响的材料还少见报道。本文研究了不同阴、阳离子共存体系中两类电荷土壤的  $\text{NO}_3^-$  吸附特性, 为综合认识可变电电荷土壤和恒电荷土壤的化学性质提供依据。

## 1 材料和方法

供试土壤为砖红壤、红壤、赤红壤、黄棕壤、棕壤、暗棕壤和黑土的底层土壤。按电荷性质, 前三种土

\* 国家自然科学基金(49831005)、中国科学院重点项目(KZ952-J1-204)和中国博士后科学基金资助项目

<sup>†</sup> 现在中国农科院土壤肥料研究所工作(北京, 100081)

收稿日期: 2000-03-02; 收到修改稿日期: 2001-02-05

壤为可变电荷土壤,它们含有较多的铁、铝氧化物,粘粒矿物以高岭石为主,表面既有可变负电荷,也有较多的可变正电荷;后四种土壤为恒电荷土壤,它们的粘粒矿物以伊利石、绿泥石等为主,没有或很少含有铁、铝氧化物,其电荷多为永久负电荷(表 1)。

表1 供试土壤的主要化学性质

Table 1 Basic chemical properties of the soils used

样号 No.	土壤 Soil	采样点 Location	pH (H <sub>2</sub> O)	阳离子交换 量CEC (cmol kg <sup>-1</sup> )	氧化铁 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	主要粘粒矿物 Dominant clay minerals
1	砖红壤	广东徐闻	5.6	7.2	158	高岭石、三水铝石、赤铁矿
2	红壤	江西进贤	4.8	8.9	56.5	高岭石、氧化铁、水云母
3	赤红壤	广州石牌	4.7	6.8	48.6	高岭石、水云母、蛭石
4	黄棕壤	江苏南京	6.5	16.6	16.3	水云母、蛭石、高岭石
5	棕壤	山东威海	6.4	14.4	18.6	水云母、蛭石、高岭石
6	暗棕壤	黑龙江带岭	5.2	15.8	6.9	绿泥石、蛭石、水云母
7	黑土	哈尔滨	6.9	25.0	8.6	水云母、绿泥石、蛭石

样品制备:土壤风干后研磨,过 60 目筛。取土壤 1000 g,加适量水,用 1 mol L<sup>-1</sup>的 NaOH 调节 pH 至 8.5 左右,超声波处理 30 min,用 HCl 调 pH 至胶体絮凝,用蒸馏水洗 3 次后,置于电渗槽中电析。净化好的土样在红外灯 60℃ 下烘干,再研磨过 60 目筛,储存备用。

pH 对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸附的影响:按水土比 10:1 于土壤样品中加入 0.5 mmol L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub> 溶液,用 NaOH 调 pH,振荡 2 h,平衡 36 h 后,离心,测定平衡液 pH 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度。

陪伴离子对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸附的影响:共设 5 种处理:KNO<sub>3</sub>、NaNO<sub>3</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、KNO<sub>3</sub> + 1 mmol L<sup>-1</sup> KCl、KNO<sub>3</sub> + 1 mmol L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。每一处理初始 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度为 0.1、0.2、0.5、0.8、1.0、2.0 和 5.0 mmol L<sup>-1</sup> 7 个水平。

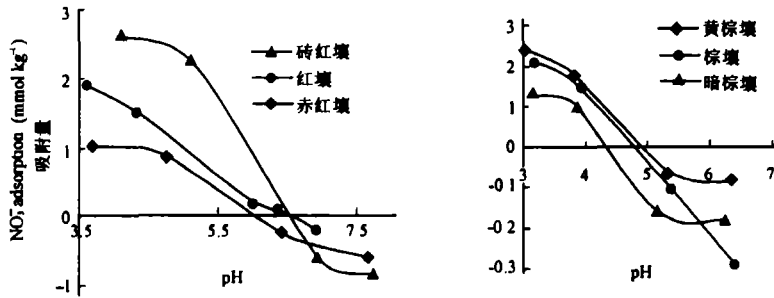
NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸附量的测定:称取制备好的 H 质土样 2.50 g,置于 50 ml 离心管中,加入含一定浓度 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的溶液 25 ml,振荡 2 h,平衡 24 h,离心,用自制的 PVC 膜 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 电极和玻璃电极测定平衡液的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度和 pH。NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸附量由平衡前后 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度差求得。PVC 膜 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 电极的线性范围为 0.1~100 mmol L<sup>-1</sup>,斜率为 55~57 mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸附的影响

供试土壤对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的吸附量均随 pH 的升高而降低(图 1)。当 pH 较高时,这些土壤对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 都呈现不同程度的负吸附。这是因为当 pH 增加时,土壤表面的负电荷增加而正电荷减少,对可变电荷土壤尤其如此<sup>[1,5]</sup>。在所加入的 KNO<sub>3</sub> 浓度下,3 种可变电荷土壤对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 出现负吸附时的 pH 约为 6.5 左右;恒电荷土壤为 4.5 左右。恒电荷土壤对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸附为零时的 pH 较可变电荷土壤为低,表明恒电荷土壤具有较少或没有可变正电荷。

土壤对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的吸附量一般与 pH 呈负相关,且可变电荷土壤对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的吸附量随 pH 变化的速率与恒电荷土壤有显著差异。砖红壤、红壤、赤红壤的吸附量随 pH 变化的平均

图1 不同pH下土壤对NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的吸附量Fig.1 Amount of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> adsorption by soil under different pH

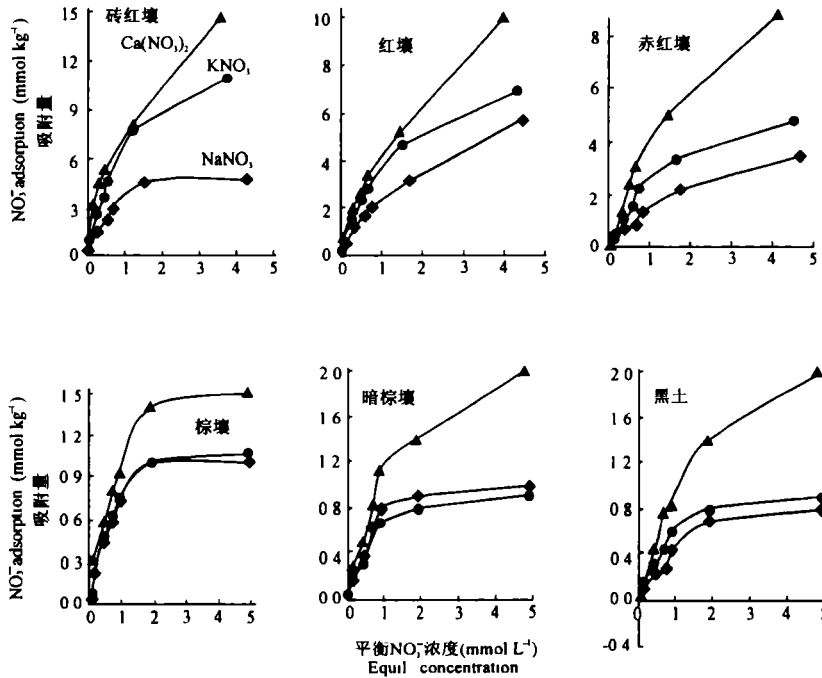
速率分别约为 2.3、1.4 和 1.2, 而 4 种恒电荷土壤仅为 0.15~0.20, 只相当于可变电荷土壤的 1/10 左右。

## 2.2 伴随阳离子对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸附的影响

在 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 3 种阳离子陪伴下, 3 种可变电荷土壤对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的吸附量有显著差异。在添加的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度相同时, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸附量的顺序一般是 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > KNO<sub>3</sub> > NaNO<sub>3</sub> (图 2)。而 4 种恒电荷土壤对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的吸附量仅当陪伴离子为 Ca<sup>2+</sup> 时稍大, 当陪伴离子为 K<sup>+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 时没有显著差异。

一般认为<sup>[1,2,6]</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 在土壤中的吸附是电性吸附, 它发生于双电层的外层。同一介质下, 7 种土壤对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的吸附量的次序为砖红壤 > 红壤 > 赤红壤 > 黄棕壤和棕壤 > 暗棕壤和黑土, 与这些土壤所带正电荷量的顺序<sup>[1,5]</sup>一致, 证明了 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 电性吸附机理的正确性。由此推断, Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 作为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的陪伴离子时对可变电荷土壤的表面电荷的影响是依次增大。对带有大量负电荷的恒电荷土壤, 当 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的陪伴阳离子为电性吸附的 Na<sup>+</sup> 或以电性吸附为主的 K<sup>+</sup> 时, 其表面电荷应基本不变, 因而对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的吸附量在这两种陪伴离子存在下差异不大。Ca<sup>2+</sup> 与土壤有一定程度的专性吸附<sup>[7]</sup>, 这种吸附不仅可以改变可变电荷土壤的表面正电荷, 也可使恒电荷土壤的表面正电荷增加或负电荷减少, 因而在两类土壤中, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的吸附量均以陪伴阳离子为 Ca<sup>2+</sup> 时最大。

土壤吸附阴离子时可以交换出 OH<sup>-</sup>, 使溶液 pH 升高, 吸附阳离子时交换出 H<sup>+</sup>, 使溶液 pH 降低。土壤平衡溶液的最终 pH 是升高还是降低, 取决于这两个相反过程的相对强度。供试土壤, 无论是可变电荷土壤还是恒电荷土壤, 其平衡溶液的 pH 都随 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度的升高即吸附量的增加而降低 (表 2)。这主要是因为这些土壤的负电荷量大于正电荷量, 它们对阳离子的吸附量大于 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的吸附量 (表 3)。例如, 对 3 种可变电荷土壤, Na<sup>+</sup> 吸附量平均为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸附量的 1.5 倍左右; 对 4 种恒电荷土壤, Na<sup>+</sup> 吸附量则为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸附量的 8 倍左右。添加 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度相同时, 土壤溶液的 pH 以 NaNO<sub>3</sub> 最高, KNO<sub>3</sub> 次之, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 最低。这是因为对 1 价离子 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 而言, 供试土壤对 K<sup>+</sup> 具有较强的亲和力, K<sup>+</sup> 吸附量与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸附量之比较 Na<sup>+</sup> 吸附量与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸附量之比为大 (表 3), 交换出的 H<sup>+</sup> 较多, 因而平衡液 pH 较低。二价 Ca<sup>2+</sup> 的情况与此类似。由于土壤带有较多的负电荷, 对 Ca<sup>2+</sup> 具有更强的电性引力, 加上 Ca<sup>2+</sup> 的专性吸附<sup>[5]</sup>, 使其对 Ca<sup>2+</sup> 的吸附量与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸附量的比值最大, 土壤溶

图2 不同陪伴阳离子下土壤对 $\text{NO}_3^-$ 的吸附等温线Fig.2 Adsorption isotherms of  $\text{NO}_3^-$  when accompanied by different cations表 2 不同添加  $\text{NO}_3^-$  浓度及不同陪伴阳离子时土壤平衡液的 pHTable 2 pH of the equilibrium solution under different concentrations of  $\text{NO}_3^-$  added

浓度 <sup>1)</sup> $\text{NO}_3^-$ conc.	红壤 Red earth			赤红壤 Red latersol			棕壤 Brown earth			黑土 Black soil		
	Na	K	Ca	Na	K	Ca	Na	K	Ca	Na	K	Ca
0.1	5.03	4.93	4.76	5.78	5.81	5.60	4.39	4.31	4.41	4.12	4.05	4.10
0.2	4.98	5.08	4.68	5.72	5.70	5.32	4.42	4.41	4.31	4.10	3.81	4.07
0.5	4.83	4.62	4.35	5.50	5.00	4.82	4.26	4.13	4.12	3.98	3.78	3.78
0.8	4.82	4.47	4.34	5.48	4.82	4.43	4.22	3.95	3.87	4.00	3.79	3.68
1.0	4.78	4.41	4.21	5.36	4.62	4.38	4.21	3.98	3.78	4.01	3.64	3.70
2.0	4.76	4.20	4.13	5.28	4.48	4.24	4.20	3.79	3.73	3.86	3.60	3.66
5.0	4.77	4.16	4.06	5.05	4.19	4.16	4.21	3.60	3.61	3.80	3.49	3.52

1) 添加浓度单位为 $\text{mmol L}^{-1}$ (下同)。

液 pH 因而最低。

由表 3 还可看出,在  $\text{KNO}_3$  和  $\text{NaNO}_3$  两种介质中,  $\text{K}^+$  和  $\text{NO}_3^-$  及  $\text{Na}^+$  和  $\text{NO}_3^-$  的吸附量呈极显著的正相关。这就是说,  $\text{K}^+$  或  $\text{Na}^+$  的吸附量和  $\text{NO}_3^-$  的吸附量均随  $\text{KNO}_3$  或  $\text{NaNO}_3$  浓度的升高而增加。这种吸附规律可称为阴、阳离子的同时吸附<sup>[7]</sup>。即土壤在吸附阳离子时,改变了土壤表面的正电荷状况,因而导致阴离子吸附;或土壤在吸附阴离子时,改变了土壤表面的负电荷状况,而导致阳离子吸附。

同时吸附(也称协同吸附<sup>[7]</sup>)是使土壤对  $\text{NO}_3^-$  的吸附量增大的又一种机理。它是由吸附阳离子引起的,而不是源于土壤的原有正电荷。对于正电荷很少而带有大量负电荷的恒电荷土壤,它们仍能吸附少量  $\text{NO}_3^-$ ,同时吸附可能是其主要机理。由表 3 中方程的相关系数可知,同时吸附对可变电荷土壤更显著。

表 3  $\text{NO}_3^-$  吸附量与  $\text{Na}^+$  或  $\text{K}^+$  吸附量的相关方程

Table 3 Regression equation for adsorption of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Na}^+$  or  $\text{K}^+$

土壤 Soil	$Y_{\text{Na}}=a+bx(n=7)$			$Y_{\text{K}}=a+bx(n=7)$		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>
砖红壤	-0.777	1.292	0.992	0.226	1.32	0.995
红壤	-0.356	1.436	0.998	0.215	2.03	0.996
赤红壤	-0.559	1.856	0.995	0.557	2.52	0.988
黄棕壤	-1.318	6.506	0.867	-2.64	13.24	0.879
棕壤	-1.661	7.278	0.905	-2.52	13.96	0.914
暗棕壤	-1.454	6.556	0.876	-1.99	14.87	0.898
黑土	-0.831	10.17	0.935	-2.86	19.59	0.885

注:  $x$ — $\text{NO}_3^-$  吸附量 ( $\text{mmol kg}^{-1}$ ),  $Y_{\text{Na}}$ — $\text{Na}^+$  吸附量 ( $\text{mmol kg}^{-1}$ ),  $Y_{\text{K}}$ — $\text{K}^+$  吸附量 ( $\text{mmol kg}^{-1}$ );  $r_{0.01} = 0.874$ .

### 2.3 伴随阴离子对 $\text{NO}_3^-$ 吸附的影响

在含有  $1 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{KCl}$  或  $1 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$  的  $\text{KNO}_3$  溶液中,3 种可变电荷土壤对  $\text{NO}_3^-$  的吸附量均较仅含  $\text{KNO}_3$  时为低。在相同  $\text{NO}_3^-$  浓度下,吸附量的次序为  $\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 < \text{KNO}_3 + \text{KCl} < \text{KNO}_3$  (图 3)。说明  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的存在可显著影响  $\text{NO}_3^-$  的吸附,以  $\text{SO}_4^{2-}$  的影响程度较大。

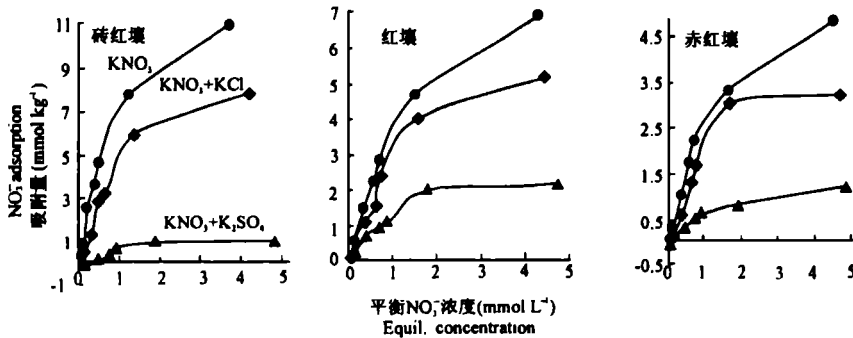


图3 可变电荷土壤在不同阴离子共存时对  $\text{NO}_3^-$  的吸附等温线

Fig.3  $\text{NO}_3^-$  adsorption isotherms of variable charge soils when accompanied by different anions

共存阴离子的影响,可能有两种机理。一种是竞争吸附点位即正电荷,另一种是与土壤发生专性吸附而使土壤表面的正电荷减少,负电荷增加。

$\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  都以电性吸附为主<sup>[2,6]</sup>,因此,  $\text{Cl}^-$  的影响主要是通过竞争正电荷。  $\text{Cl}^-$  存在时,  $\text{NO}_3^-$  吸附量虽有所降低,但降低较小,也说明了这一点。对可变电荷土壤,在含有  $\text{KNO}_3$  和  $\text{KCl}$  的介质中,当  $\text{NO}_3^-$  浓度较低时,土壤溶液的 pH 较无  $\text{KCl}$  时为低(图 4),这主要是因为  $\text{K}^+$  的吸附量较单纯  $\text{KNO}_3$  时为大。

$\text{SO}_4^{2-}$  对  $\text{NO}_3^-$  吸附的影响, 主要是通过其专性吸附而使土壤表面正电荷减少, 负电荷增加<sup>[8]</sup>。因此,  $\text{SO}_4^{2-}$  对  $\text{NO}_3^-$  吸附的影响很大。当  $\text{NO}_3^-$  浓度较低时, 土壤对  $\text{NO}_3^-$  甚至呈现负吸附, 表明土壤在  $\text{K}_2\text{SO}_4$  存在时带有较多的负电荷。此外, 由于  $\text{SO}_4^{2-}$  有较强的专性吸附, 使平衡液的 pH 显著提高<sup>[1,8]</sup>(图 4)。这也是使  $\text{NO}_3^-$  的吸附量降低的原因之一。

共存的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  对 4 种恒电荷土壤中  $\text{NO}_3^-$  吸附量的影响不大(表 4)。这主要是因为, 这些土壤带有很少或不带正电荷, 而带有大量的负电荷, 在  $\text{KNO}_3$  溶液中对  $\text{NO}_3^-$  的吸附量本来小。因为它们对  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附量也很小, 两种离子对这类土壤的表面电荷性质影响不大, 从而对  $\text{NO}_3^-$  吸附的影响很小。这 4 种土壤, 由于带有大量负电荷, 在  $\text{NO}_3^-$  浓度较低时甚至表现为负吸附。

表 4 不同添加浓度和不同伴随阴离子时恒电荷土壤对  $\text{NO}_3^-$  的吸附量( $\text{mmol kg}^{-1}$ )

Table 4  $\text{NO}_3^-$  adsorption by constant charge soils under various concentrations of  $\text{NO}_3^-$  and different co-existing anions

浓度 $\text{NO}_3^-$ conc.	黄棕壤 Yellow-brown soil			棕壤 Brown earth			暗棕壤 Dark brown earth			黑土 Black soil		
	A	D	E	A	D	E	A	D	E	A	D	E
0.1	0.05	0.02	0.09	0.05	0.02	0.06	0.04	-0.09	0.08	-0.02	-0.08	0.04
0.2	0.22	0.13	0.16	0.22	0.25	0.18	0.17	-0.04	0.32	0.16	-0.03	0.25
0.5	0.48	0.44	0.42	0.48	0.40	0.42	0.32	0.14	0.66	0.32	0.20	0.56
0.8	0.74	0.52	0.49	0.62	0.70	0.68	0.65	0.22	0.72	0.45	0.31	0.66
1.0	0.98	0.58	0.60	0.74	0.80	0.70	0.68	0.40	0.82	0.62	0.45	0.80
2.0	1.10	0.60	0.70	1.00	1.00	0.90	0.80	0.60	1.00	0.80	0.70	1.00
5.0	1.30	0.80	1.00	1.00	1.10	1.00	0.90	0.80	1.00	0.90	0.90	1.00

注: A— $\text{KNO}_3$ , D— $\text{KNO}_3 + 1\text{mmol L}^{-1} \text{KCl}$ , E— $\text{KNO}_3 + 1\text{mmol L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$

对 4 种恒电荷土壤, 在同当量浓度的  $\text{KCl} + \text{KNO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3$  与  $\text{KNO}_3$  介质中, 平衡液的 pH 差异较小(图 4), 这也与可变电电荷土壤显著不同。

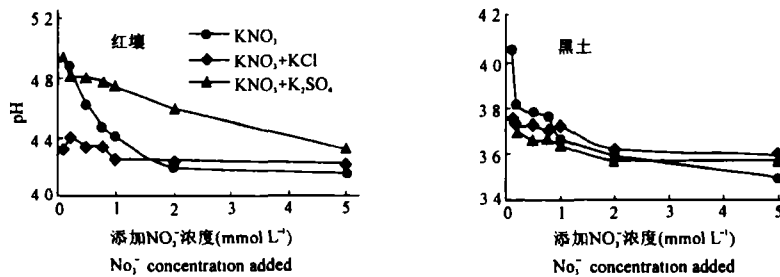


图 4 不同阴离子共存时土壤平衡溶液的 pH

Fig.4 pH in equilibrium solution of soil under different co-existing anions

## 2.4 不同介质中 $\text{NO}_3^-$ 的吸附等温线

用 Langmuir 等温吸附式拟合  $\text{NO}_3^-$  的吸附, 结果表明, 在初始  $\text{NO}_3^-$  浓度为  $0.1 \sim 1 \text{mmol L}^{-1}$  时,  $\text{NO}_3^-$  吸附量随平衡液浓度的增加呈线性增加; 在初始浓度为  $0.5 \sim 5 \text{mmol L}^{-1}$  时,  $\text{NO}_3^-$  的吸附很好地符合 Langmuir 方程(表 5、表 6)。这说明, 不同介质虽使  $\text{NO}_3^-$  的吸附量有所不同, 但对  $\text{NO}_3^-$  的吸附机理却影响不大。

表 5 可变电荷土壤在不同电解质溶液中对  $\text{NO}_3^-$  吸附的 Langmuir 方程拟合参数<sup>1)</sup>Table 5 Parameters of Langmuir equation for adsorption of  $\text{NO}_3^-$  by variable charge soils

电解质 Electrolyte	砖红壤 Latersol			红壤 Red earth			赤红壤 Red laterzol		
	<i>r</i>	$X_m$	<i>K</i>	<i>r</i>	$X_m$	<i>K</i>	<i>r</i>	$X_m$	<i>K</i>
	A	0.998	14.5	0.83	0.997	9.8	0.54	0.986	7.2
B	0.997	10.6	0.51	0.994	9.1	0.36	0.933	7.0	0.23
C	0.983	18.7	0.89	0.980	16.7	0.35	0.937	15.0	0.27
D	0.894	10.2	0.74	0.976	7.5	0.52	0.984	4.0	0.86
E	0.980	1.25	0.88	0.988	2.8	0.80	0.991	1.6	0.56

1) 添加  $\text{NO}_3^-$  浓度  $0.5 \sim 5 \text{ mmol L}^{-1}$  时的拟合方程;  $X_m$ -最大吸附量 ( $\text{mmol kg}^{-1}$ ),  $K$ -与吸附结合能有关的常数 ( $\text{ml mol}^{-1}$ ); A- $\text{KNO}_3$ , B- $\text{NaNO}_3$ , C- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , D- $\text{KNO}_3 + 1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$ , E- $\text{KNO}_3 + 1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$ ;  $n = 5$ ,  $r_{0.01} = 0.959$ ,  $r_{0.05} = 0.878$  (下表同)。

由 Langmuir 吸附等温式求得 7 种供试土壤在不同介质中  $\text{NO}_3^-$  的最大吸附量 ( $X_m$ ) 和与吸附结合能相关的常数 ( $K$ )。结果 (表 6) 表明, 4 种恒电荷土壤对  $\text{NO}_3^-$  的吸附量很小, 在  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  中  $X_m$  为  $2 \sim 3 \text{ mmol kg}^{-1}$ , 较在其余 4 种电解质中 ( $1 \sim 1.5 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) 稍大, 其吸附量仅为可变电荷土壤的约 1/10。

表 6 恒电荷土壤在不同电解质溶液中对  $\text{NO}_3^-$  吸附的 Langmuir 方程拟合参数Table 6 Parameters of Langmuir equation for adsorption of  $\text{NO}_3^-$  by constant charge soils

电解质 Electrolyte	黄棕壤 Yellow-brown soil			棕壤 Brown earth			暗棕壤 Dark brown earth			黑土 Black soil		
	<i>r</i>	$X_m$	<i>K</i>	<i>r</i>	$X_m$	<i>K</i>	<i>r</i>	$X_m$	<i>K</i>	<i>r</i>	$X_m$	<i>K</i>
	A	0.996	1.5	1.36	0.998	1.3	1.45	0.991	1.0	1.57	0.994	1.1
B	0.996	1.4	1.72	0.997	1.3	1.25	0.992	1.3	1.28	0.978	1.1	0.62
C	0.978	3.0	0.61	0.996	1.8	1.29	0.993	2.6	0.63	0.996	2.9	0.45
D	0.995	0.9	1.76	0.994	1.3	1.46	0.994	1.2	0.43	0.987	1.1	0.56
E	0.994	1.1	0.99	0.999	1.1	1.81	0.999	1.1	2.03	0.990	1.1	2.01

在同一介质存在下, 7 种土壤对  $\text{NO}_3^-$  最大吸附量的顺序为砖红壤 > 红壤 > 赤红壤 > 黄棕壤和棕壤 > 暗棕壤和黑土; 对 3 种可变电荷土壤, 在不同介质中  $\text{NO}_3^-$  最大吸附量呈现为  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{KNO}_3 > \text{NaNO}_3 > \text{KCl} + \text{KNO}_3 > \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3$ 。然而, 在不同介质中与  $\text{NO}_3^-$  吸附结合能有关的常数 ( $K$ ) 除恒电荷土壤因吸附量小和测定误差大而使其变异较大外, 在 3 种可变电荷土壤中其值较小且在不同介质中变异不大, 表明在不同介质中土壤对  $\text{NO}_3^-$  的吸附均以电性吸附为主。这说明, 陪伴阳离子和伴随阴离子, 只能改变土壤对  $\text{NO}_3^-$  的吸附数量, 而不能改变离子与土壤相互作用的本质。即是说, 共存阴、阳离子不能改变  $\text{NO}_3^-$  的吸附机理。

## 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. 北京: 科学出版社, 1996

2. Black A S, Waring S A. Adsorption of nitrate, chloride by some highly weathered soils from Southwest Queensland. *Aust. J. Soil Res.*, 1979, 17: 271~282
3. Kinjo F, Pratt P E. Nitrate adsorption: I. In some acid soils of Mexico and South America. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1971, 35: 722~725
4. Parmar K H, Unyo A P, Singh B R. Adsorption of nitrate and chloride in some Tanzanian Andept soils. *Agrochimica*. 1980, 24: 492~500
5. 张效年, 赵安珍. 红壤胶体的表面性状和离子吸附对表面电荷性质的影响. *土壤学报*, 1988, 125(2): 164~174
6. Wada S. Mechanism of apparent salt adsorption in ando soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 1984, 30(1): 77~83
7. Chan K Y, Davey B G, Geering H R. Adsorption of magnesium and calcium by a soil with variable charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1979, 43: 301~303
8. Zhang G Y, Zhang X N, Yu T R. Adsorption of sulfate and fluoride by variable charge soils. *J. Soil Sci.*, 1987, 38: 29~38

## STUDIES ON THE INTERACTION OF IONS WITH CONSTANT CHARGE SOILS AND VARIABLE CHARGE SOILS

### I. EFFECTS OF CO-EXISTING CATIONS AND ANIONS ON ADSORPTION OF $\text{NO}_3^-$

Xu Ming-gang Ji Guo-liang

*(Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008)*

#### Summary

The adsorption of nitrate ions by three variable charge soils and four constant charge soils of China were measured under different pH, co-existing  $\text{Cl}^-$  or  $\text{SO}_4^{2-}$  and accompanying  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  or  $\text{Ca}^{2+}$ . The results showed that the amount of  $\text{NO}_3^-$  adsorbed by soils decreased with increasing pH. For variable charge soils, the amount of adsorbed  $\text{NO}_3^-$  in different electrolytes decreased in the order  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{KNO}_3 > \text{NaNO}_3 > \text{KNO}_3 + \text{KCl} > \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$ . Within the range of 0.5 to 5  $\text{mmol L}^{-1}$  of  $\text{NO}_3^-$  added, the adsorption can be described by the Langmuir equation satisfactorily, and the adsorption energy parameter ( $K$ ) as calculated from the equation was similar in magnitude when different anions and cations co-existed. This implies that the adsorption of  $\text{NO}_3^-$  is mainly determined by electric force, which can not be changed by such factors as the type and the concentration of co-existing cations and anions. These factors can only influence the adsorption of nitrate through changing the surface properties, mainly the quantity of positive charge of the soil. However, the adsorption of nitrate by constant charge soils was a little higher in  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  Solution than that in other electrolytes. The maximum amount of adsorption by these soils was only 1.5  $\text{mmol kg}^{-1}$ , corresponding to about one tenth of the adsorbed  $\text{NO}_3^-$  by variable charge soils. For these constant charge soils, a negative adsorption of  $\text{NO}_3^-$  was usually observed at low concentrations.

**Key words** Adsorption of nitrate ions, Co-existing ions, Accompanying cations, pH