

红壤交换性碱和交换性酸的研究^{*} · 与中性盐 NaCl 和 Ba(NO₃)₂ 的关系

章钢娅 张效年

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘 要 提出一个测定 Cl⁻ 交换性碱的方法。用自动控制 pH 的滴定装置定量地研究了一个砖红壤胶体和一个红壤胶体在 NaCl 和 Ba(NO₃)₂ 溶液中的交换性酸的变化。结果发现, 砖红壤和红壤胶体在两种盐溶液中, 在测定 pH 范围内只出现交换性酸, 红壤胶体的交换性酸量比砖红壤胶体的大。随着盐浓度的增高, 交换性酸量的增幅由大变小, 明确地出现一折点, NaCl 在 300mmol kg⁻¹ 左右, Ba(NO₃)₂ 在 120mmol kg⁻¹ 左右。pH 对交换性酸有显著影响, 在 Ba(NO₃)₂ 溶液中随 pH 升高而增大, 在 NaCl 溶液中则出现一峰值。

关键词 交换性酸, Cl⁻ 交换性碱, 中性盐影响, 红壤

中图分类号 S153.3

红壤类土壤是高度风化强烈淋溶的土壤, 由于其化学和矿物学特点, 决定了它具有两性性质^[1,2], 在土壤胶体表面酸度方面表现出同时具有交换性酸和交换性碱^[3-5]。红壤胶体固液相界面双电层中的 H⁺、Al³⁺ 离子被溶液中的中性盐的阳离子代出产生交换性酸, 双电层中的 OH⁻ 离子被中性盐阴离子代出产生交换性碱。两种交换反应是同时发生的。由于不同离子的交换能力不同, 所以由不同的阴阳离子组成的中性盐对土壤表面的 H⁺、Al³⁺ 离子和 OH⁻ 离子的代出能力不同。因此, 中性盐的种类与红壤的交换性酸和交换性碱有着极密切的关系。

红壤交换性酸、碱的概念是 Mattson 在 30 年代提出的, 他从胶体化学的观点出发, 认为土壤是由不同比例的酸基胶体和碱基胶体组成, 所以土壤同时具有交换性酸和交换性碱^[6-8]。但在以后的几十年中, 由于粘土矿物学的发展, 这一概念完全被忽视了。近二十年来随着对可变电荷土壤表面化学性质研究的深入, 对土壤交换性酸、碱产生的机理有了新认识^[7-11], 但 Mattson 的一些基本概念还是适用的。

从 60 年代开始, 我们在工作中就注意到中性盐种类与土壤 pH 有密切的关系。1990 年提出一个由 pH 换算估量红壤交换性酸和交换性碱的方法, 并区分为 Na 交换性酸和 Ba 交换性酸及 SO₄ 交换性碱和 F 交换性碱^[3]。最近, 我们用能自动调控 pH 恒定的滴定装置, 定量地研究了一个砖红壤和一个红壤胶体的交换性酸和交换性碱与中性盐 Na₂SO₄、NaClO₄ 和 KClO₄ 的关系, 表明土壤的交换性酸、碱与中性盐的种类、浓度和介质

* 国家自然科学基金(49971046, 49831070)资助

收稿日期: 2000-02-23; 收到修改稿日期: 2000-05-11

pH 有密切的关系, 并与土壤的表面化学性质有关^[12]。本工作是前一工作的继续, 研究了 NaCl 和 Ba(NO₃)₂ 与砖红壤和红壤胶体的交换性酸和交换性碱的关系。

1 材料和方法

1.1 样品^[1, 2, 13]

1.1.1 砖红壤胶体(< 1 m) 采自广东徐闻, 底土, 电析成 H⁺、Al³⁺ 质, 该胶体的主要粘土矿物为高岭石, 三水铝石和氧化铁矿物, 游离氧化铁含量为 159g kg⁻¹。

1.1.2 红壤胶体(< 1 m) 采自江西进贤, 底土, 电析成 H⁺、Al³⁺ 质, 该胶体的主要粘土矿物为高岭石和水云母, 游离氧化铁含量为 91g kg⁻¹。

1.2 方法

取 2g 土壤胶体加 20ml 水(或溶液), 用 HClO₄ 或 NaOH 多次调土壤悬液至所需 pH, 保持二日不变。加一定量的中性盐后立即用能控制 pH 的自动滴定装置, 用 NaOH 滴定至 10min 以上 pH 不变为止, 所用的碱量即为交换性酸。

2 结果与讨论

2.1 与 NaCl 的关系

在阳离子中, Na⁺ 离子是代换能力较弱的离子, 在阴离子中, Cl⁻ 离子通常被认为是电性吸附离子, 代换能力也较弱。在 NaCl 溶液中, 不同类型红壤的 pH 值明显降低, 而砖红壤的 pH 变化较小^[14]。这是因为红壤带的负电荷远比正电荷大, 即吸附的 H⁺、Al³⁺ 离子比 OH⁻ 离子多, 而砖红壤带的负电荷和正电荷的数量相差不大, 是具有电荷零点的土壤。

2.1.1 浓度的影响 图 1 显示随 NaCl 加入量的增加, 交换性酸增大, 加入量在 300mmol kg⁻¹ 左右处有一折点, 交换性酸的增量由大变小, 但直到 1000mmol kg⁻¹ 仍有增加。在相同 pH 下, 砖红壤胶体的交换性酸比红壤胶体者明显为少, 在 pH 较低(4.28) 和较高(6.34) 时, 砖红壤不出现交换性酸, 但红壤胶体仍有相当的数量。这主要是由于红壤胶体带有较多的负电荷因而具有更多的交换性酸。

2.1.2 pH 的影响 图 2 显示 pH 对代出的交换性酸的影响。两种土壤胶体的交换性酸都随 pH 而有很大的变化。在测定的 pH 范围内, 都有一峰值, 砖红壤胶体在 pH5.2 附近, 红壤胶体在 pH5.5 附近。这表明, Na⁺ 离子代换土壤胶体表面的 H⁺、Al³⁺ 离子与 Cl⁻ 离子代换 OH⁻ 离子的相对能力明显地受 pH 的影响。从图 2 中可见砖红壤胶体在 pH4.28 和 pH6.34 条件下, 除加入量为 1000mmol kg⁻¹ 者外, 都不出现交换性酸, 而红壤胶体在这 pH 附近, 都出现相当多的交换性酸, 只在 pH 降低到 3.5 时交换性酸才降至很小。两种胶体的这种差异, 可如下解释。砖红壤胶体比红壤胶体含有更多的游离氧化铁, 带有大量正电荷^[1]。胶体界面双电层中吸附有较多的 OH⁻ 离子, 其数量是随 pH 的降低而增大, 在 pH4.28 时 Cl⁻ 代出的 OH⁻ 量与 Na⁺ 离子代出的 H⁺、Al³⁺ 离子量大体相等, 所以交换性酸几近于零。如果 pH 更低, 应该出现交换性碱。大于峰值 pH 之后, 交换性酸随 pH 升高而减少的原因主要是由于土壤胶体表面吸附的交换性氢离子的减少引起的。

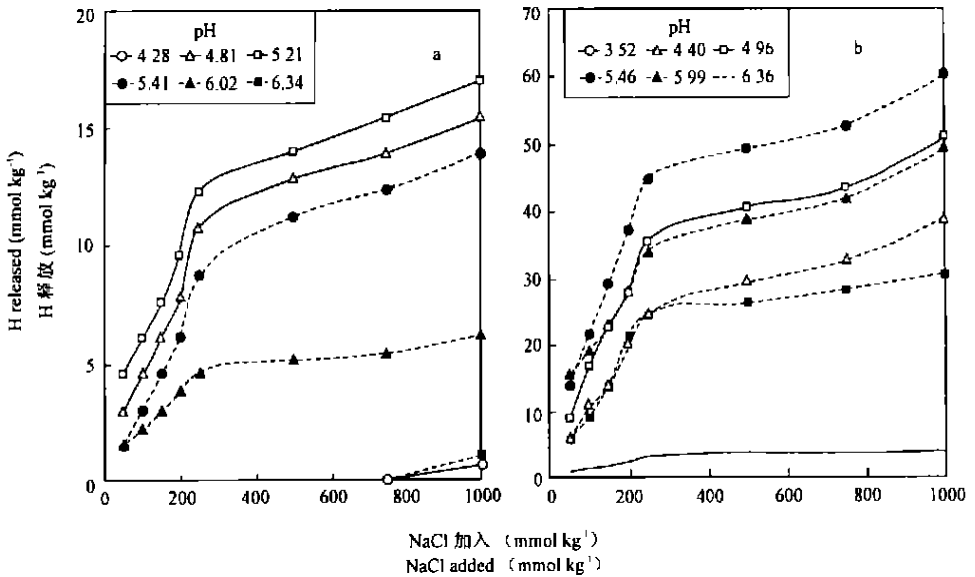


图1 NaCl 加入量与砖红壤胶体(a)和红壤胶体(b)的交换性酸的关系

Fig. 1 Relationship between addition of NaCl and exchangeable acid in latosol colloid (a) and red soil colloid (b)

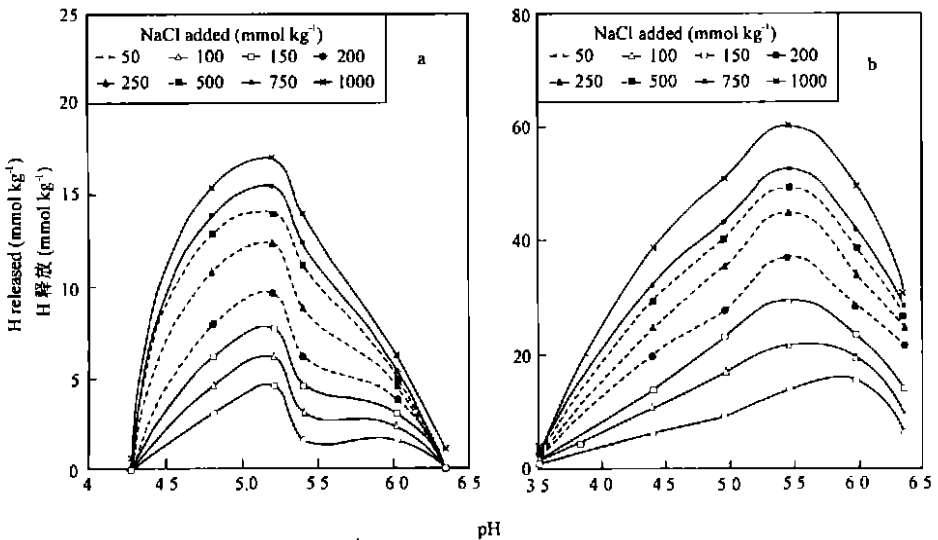


图2 pH 对砖红壤胶体(a)和红壤胶体(b)的交换性酸的影响(加入 NaCl)

Fig. 2 Effect of pH on the exchangeable acid in latosol colloid (a) and red soil colloid (b) (NaCl added)

2.2 与 Ba(NO₃)₂ 的关系

2.2.1 浓度的影响 Ba²⁺ 离子是二价阳离子,其代换能力比一价阳离子强。NO₃⁻ 离子是阴离子中代换能力很弱的离子^[15]。红壤类土壤在 Ba(NO₃)₂ 溶液中应该产生大量交换性酸。从图3 可看出,在一定 pH 下, Ba(NO₃)₂ 加入量对红壤交换性酸的影响。随加入量

的增加, 砖红壤胶体交换性酸迅速增大。加入量增高到 120mmol kg⁻¹ 左右后, 交换性酸不再增加(图 3a)。从图 3b 看出, 红壤胶体的交换性酸比砖红壤胶体大得多, 其随加入量的增高而增加的变化趋势虽与砖红壤基本相同, 但是 Ba(NO₃)₂ 加入量增高到 120mmol kg⁻¹ 后, 交换性酸仍有少量增加。两者的这些差异, 是由这两类土壤表面化学性质的不同引起的。将图 3a 与图 1a 比较, 可看出在恒定 pH 条件下, 加入相同的 Ba(NO₃)₂ 比 NaCl 代出的交换性酸明显为高。随 Ba(NO₃)₂ 和 NaCl 加入量的增大, 土壤胶体交换性酸的代出量由急增变为缓增(或不增)的转折点的浓度, Ba(NO₃)₂ 的低, NaCl 的高。表明较少量的 Ba(NO₃)₂ 可取代较多量的交换性酸, 而较多量的 NaCl 只能取代较少量的交换性酸。这主要是由于 Ba²⁺ 离子的代换能力比 Na⁺ 离子的代换能力强, 同时也与 NaCl 中的 Cl⁻ 离子有关。Cl⁻ 离子可以通过配位交换使红壤类土壤胶体表面上的一部分羟基进入溶液^[16,17], 中和一部分交换性酸。

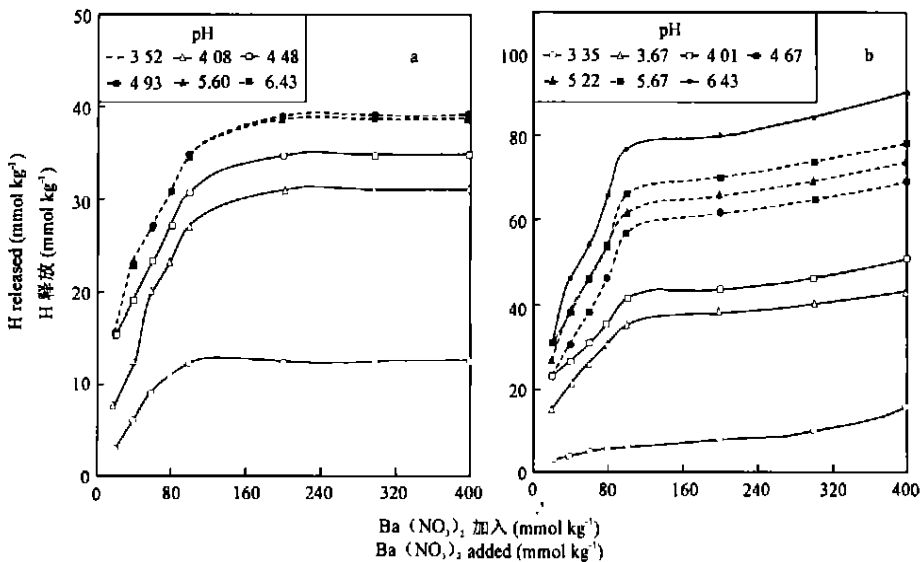


图 3 Ba(NO₃)₂ 加入量与砖红壤胶体(a) 和红壤胶体(b) 的交换性酸的关系

Fig. 3 Relationship between addition of Ba(NO₃)₂ and exchangeable acid in latosol colloid (a) and red soil colloid (b)

2.2.2 pH 的影响 从图 4 看出, pH 对 Ba(NO₃)₂ 代出的交换性酸有明显的影 响。砖红壤胶体的交换性酸在 pH5 以下时随 pH 的增高而显著增大, 但 pH 大于 5 以后, 交换性酸量不再增加(图 4a)。红壤胶体的交换性酸比砖红壤胶体大的多, 在测定 pH 范围内都是随 pH 的升高而显著增大, 在低 pH 范围内增幅较大(图 4b)。砖红壤胶体和红壤胶体被 Ba(NO₃)₂ 代出的交换性酸的数量和释放特点方面的差异, 是两类土壤胶体的表面酸度有所不同的反映。

将图 4 与图 2 相比较, NaCl 代出的交换性酸随 pH 的变化与 Ba(NO₃)₂ 代出的交换性酸的变化不同, 前者出现峰值, 后者未出现。这既与 Ba²⁺ 离子与 Na⁺ 离子对土壤胶体表面酸度的代换能力不同有关, 也与两种盐的阴离子不同有关。

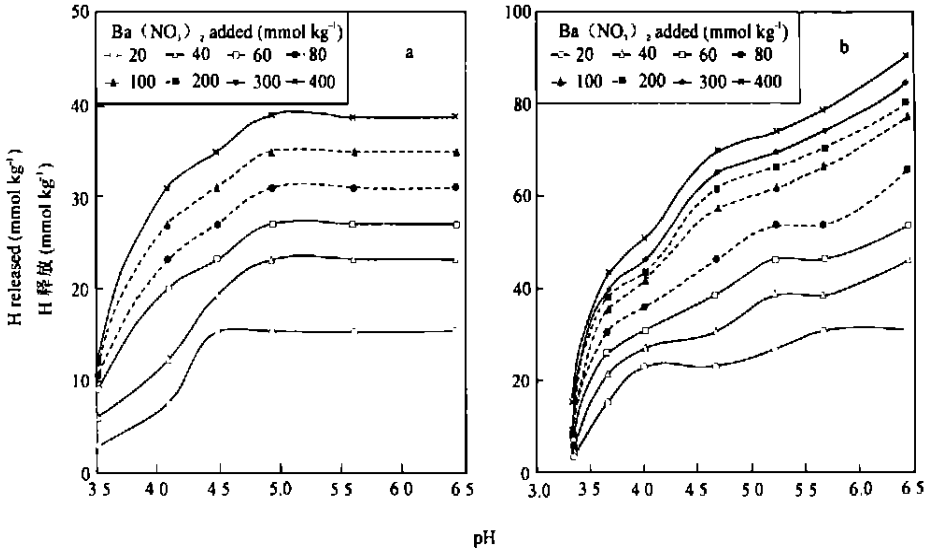


图4 pH对砖红壤胶体(a)和红壤胶体(b)的交换性酸的影响(加入Ba(NO₃)₂)

Fig. 4 Effect of pH on exchangeable *aacid* in latosol colloid (a) and red soil colloid (b) (Ba(NO₃)₂ added)

2.3 Cl⁻ 交换性碱

阴离子对土壤表面羟基的置换已进行过某些工作,主要涉及磷酸根、氟离子和硫酸根等,但对Cl⁻离子置换表面羟基的研究很少。我们在十年前发现,一个电析的铁质砖红壤在NaCl溶液中的pH值比在NaClO₄溶液中的高0.8~1.0单位^[18]。最近研究了两个电析

的红壤对氯离子的吸附及相伴的表面羟基的释放量^[19]。有人还估测了氯离子的专性吸附所引起的表面羟基的释放量^[17],这些都证明Cl⁻交换性碱的存在。

当一种含氯离子的中性盐溶液与土壤混合时,氯离子置换表面羟基的同时,中性盐的阳离子也置换表面的氢离子产生交换性酸,为求得Cl⁻交换性碱的数量必须设法将同时出现的交换性酸消除掉。我们采用分别测定同浓度的NaCl和NaClO₄的交换性酸,并将前者扣减后者的办法来抵消交换性酸的负作用以估计Cl⁻交换性碱。

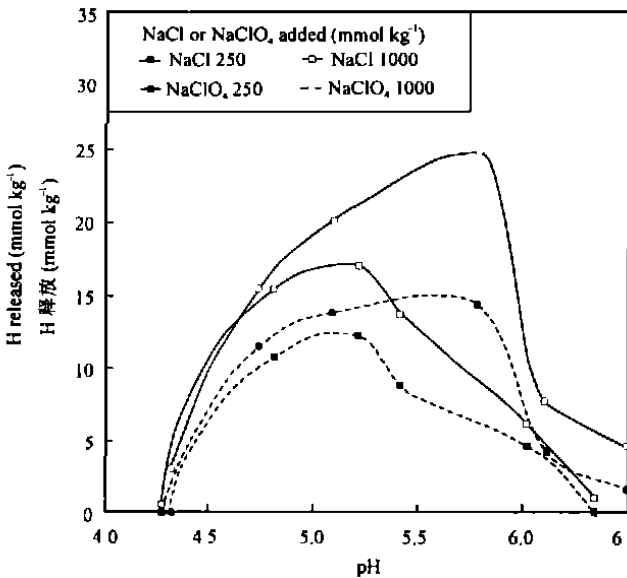


图5 pH对砖红壤胶体的交换性酸的影响(加入NaCl或NaClO₄)

Fig.5 Effect of pH on exchangeable *acidity* in latosol colloid (NaCl or NaClO₄ added)

图5显示一个砖红壤胶体分

别在 NaCl 和 NaClO₄ 溶液中的不同 pH 时的交换性酸量。从图可看出, 除 pH 甚低时二者无差异外, NaClO₄ 代出的交换性酸比同浓度的 NaCl 代出的交换性酸量大。二者的差值, 即图中同浓度的 NaClO₄ 和 NaCl 二曲线的距离所代表的量可视为 Cl⁻ 交换性碱量。严格说来应是 Cl⁻ 较 ClO₄⁻ 多代换出的交换性碱。从图看出, pH 对 Cl⁻ 交换性碱有明显影响, 在 pH 小于 4.5 时未出现, pH 4.5~ 5.0 时出现少量, pH 5.0~ 5.8 数量大增, pH 5.8 时达最大量, pH 5.8~ 6.0 时锐减, pH 大于 6.0 时仍有少量。NaCl 和 NaClO₄ 的浓度对 Cl⁻ 交换性碱也有影响, 从图看出二种盐加入量为 250mmol kg⁻¹ 时 Cl⁻ 交换性碱的最大值为 8.4mmol kg⁻¹, 盐加入量为 1000mmol kg⁻¹ 时最大值增大到 17mmol kg⁻¹ 左右。

参 考 文 献

1. 张效年, 蒋能慧. 土壤电化学性质的研究. . 红壤胶体的电荷特征. 土壤学报, 1964, 12(2): 120~ 131
2. 张效年, 蒋能慧, 邵宗臣等. 土壤电化学性质的研究. . 红壤对离子的吸附特点与电荷性质的关系. 土壤学报, 1979, 16(2): 145~ 156
3. 张效年, 赵安珍, 章钢娅等. 华南红壤的交换性碱和交换性酸. 土壤学报, 1990, 27(3): 270~ 279
4. Zhang X N, Zhang G Y. The amphoteric properties of red soils and their fertility significance. In: Gong Zitong, ed. Proc. Intern. Symp. Manag. Devel. Red Soils Asia Pacific, Science Press, 1992. 55~ 60
5. Zhang X N, Zhang G Y. Study on exchangeable alkalinity of red soils. In: Zhao Qi-guo Proceeding of the Second Workshop on Material Cycling in Pedosphere. Nanjing University Press, 1994. 439~ 447
6. Mattson S. The laws of soil colloidal behavior: V. Ion adsorption and exchange. Soil Sci., 1931, 31: 311~ 331
7. Mattson S. The laws of soil colloidal behavior: VI. Amphoteric behavior. Soil Sci., 1932, 32: 343~ 365
8. Mattson S, Wiklander L. The laws of soil colloidal behavior: XXI. The amphoteric points, the pH, and the Donnan equilibrium. Soil Sci., 1940, 49: 109~ 162
9. 章钢娅. 阴离子的配位吸附. 见: 于天仁 季国亮 丁昌璞等著. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996. 107~ 134
10. 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
11. Rajan S S S. Sulfate adsorbed on hydrous alumina, ligands displaced, and changes in surface charge. Soil. Sci. Soc. Am. J., 1978, 42: 39~ 44
12. 章钢娅, 张效年. 红壤交换性碱和交换性酸的研究 . 与中性盐 (Na₂SO₄, NaClO₄ 和 KClO₄) 的关系. 1999, 土壤学报(待发表)
13. 张效年, 李庆逵. 华南土壤的粘土矿物组成. 土壤学报, 1958, 6(3): 178~ 192
14. Yu T R, Zhang X N. Physico-chemical properties of red soils of China. In: Institute of soil science, Chinese Academy of Sciences, ed. Proc. Intern. Symposium Red Soils. Science Press, Beijing, Elsevier, Amsterdam, 1986. 409~ 441
15. 季国亮. 阴离子的电性吸附. 见于天仁 季国亮, 丁昌璞等著. 可变电荷土壤的电化学. 北京. 科学出版社, 1996. 88~ 106
16. Zhang G Y, Zhang X N, Yu T R. Release of hydroxyl ions associated with chloride adsorption in electro dialyzed variable charge soils. Pedosphere, 1998, 8(4): 317~ 324.
17. Wang J H, Yu T R, Release of hydroxyl ions during specific adsorption of chloride by variable charge soils. Z. Pflanzenernahr. Bodenk, 1998, 161(2): 109~ 113.
18. Zhang X N, Zhang G Y, Zhao A Z, Yu T R. Surface electrochemical properties of the B horizon of a Rhodic Ferralsol, China. Geoderma, 1989, 44: 275~ 286

**EXCHANGEABLE ALKALINITY AND EXCHANGEABLE
ACIDITY IN THE RED SOILS
. RELATIONSHIP WITH NEUTRAL SALTS NaCl and Ba(NO₃)₂**

Zhang Gang-ya Zhang Xiao-nian

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

Summary

Changes of exchangeable *acidity* in the soil colloid of a latosol and a red soil with the presence of NaCl and Ba(NO₃)₂ solutions were studied quantitatively with an automatic pH control titration device. The results showed that in the two salt solutions only exchangeable *acidity* appeared in the range of pH measured. The amount of exchangeable *acidity* in the red soil is larger than that in the latosol. The increment of exchangeable acidity decreased with increase in concentration of the salt solutions. Turning points in the curve of the exchangeable *acidity* were observed when 300 mmol kg⁻¹ of NaCl and 120 mmol kg⁻¹ of Ba(NO₃)₂ was added respectively. The exchangeable *acidity*, which were significantly influenced by pH, increased with pH in the Ba(NO₃)₂ solution, but the peak value of the exchangeable *acidity* was found in the NaCl solution.

A method of measuring the Cl⁻ exchangeable *alkalinity* was constructed.

Key words Exchangeable *acidity* Cl⁻ exchangeable *alkalinity*, Neutral salt effect, Red soil