

恒电荷土壤及可变电电荷土壤与离子间 相互作用的研究

II. 共存体系中 Cl^- 的吸附特性*

徐明岗¹ 季国亮

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘 要 对 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 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 和共存 SO_4^{2-} 下 Cl^- 的吸附量进行了测定。结果表明, 供试土壤的 Cl^- 吸附量顺序均为 $\text{AlCl}_3 > \text{BaCl}_2$ 和 $\text{MgCl}_2 > \text{KCl}$ 和 $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaCl}$, 其中可变电电荷土壤的差异较大。不同电解质溶液中 Cl^- 吸附量的顺序与土壤所带正电荷量的顺序一致。Langmuir 方程的 K 值较小, 且在不同介质中的差异不大。随 SO_4^{2-} 浓度的增大, 可变电电荷土壤对 Cl^- 的吸附量减少, 平衡液的 pH 值增大, 而恒电荷土壤则变化甚微, 说明共存的 SO_4^{2-} 使可变电电荷土壤的表面负电荷增加, 但对恒电荷土壤则影响不大。这些结果说明, Cl^- 以电性吸附的机理不因介质而变。可变电电荷土壤在一价阳离子存在时, 除土壤本身所带的正电荷外, 还有一价阳离子吸附后产生的正电荷以及由此引起的对 Cl^- 的协同吸附。在二、三价阳离子存在时, 还有 Cl^- 的离子对吸附, 而恒电荷土壤在所有介质中, 似乎总是以与 Cl^- 的协同吸附为主。

关键词 Cl^- 吸附, 陪伴阳离子, 共存 SO_4^{2-} , 可变电电荷土壤, 恒电荷土壤

中图分类号 S153.3

土壤对 Cl^- 的吸附不仅取决于 Cl^- 的浓度和 pH, 也受陪伴阳离子和共存阴离子的影响^[1-6]。Gebhardt 和 Coleman^[2] 用火山灰土试验, 发现分别加入 HCl 、 $\text{HCl} + \text{NaCl}$ 或 AlCl_3 时, 以加入 AlCl_3 者 Cl^- 的吸附量最大。从 HCl 或 $\text{HCl} + \text{NaCl}$ 介质中 Cl^- 的吸附消耗质子, 而从 AlCl_3 中吸附导致铝的水解或沉淀。质子消耗量或铝水解量多于 Cl^- 吸附量的部分恰好与土壤的有效 CEC 接近。因此认为, 质子吸附可使土壤产生正电荷, 由此导致土壤对 Cl^- 的非专性吸附。Nakahara 和 Wada^[3] 测定了日本富含水铝英石的土壤在添加 NaCl 、 NH_4Cl 、 MgCl_2 或 CaCl_2 时 Cl^- 的吸附, 结果在前三种溶液中 Cl^- 的吸附量仅取决于 $\text{pH} + \text{pCl}$ 值, 而在 CaCl_2 溶液中, Cl^- 吸附量的对数偏离 $\text{pH} + \text{pCl}$ 值, 认为这是 Cl^- 与 Ca^{2+} 形成离子对而被土壤吸附的结果。 Cl^- 吸附还受共存 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子的影响^[1,3,6]。通常, NO_3^- 的存在可使 Cl^- 吸附量降低。 SO_4^{2-} 的影响更大, 当其浓度超过一定值后可导致 Cl^- 出现负吸附。有关阴、阳离子对 Cl^- 吸附的影响的材料, 国内还少见报道。本文对可变电电荷土

* 国家自然科学基金(49831005)和中国博士后科学基金资助项目

- 现在中国农业科学院土壤肥料研究所工作(北京 100081)

收稿日期: 2001-05-21; 收到修改稿日期: 2001-09-25

壤和恒电荷土壤中 Cl⁻ 吸附的异同进行比较,以揭示阴、阳离子对 Cl⁻ 与土壤之间的作用的影响及其机理。

1 材料和方法

供试土壤为3种可变电荷土壤—砖红壤、红壤、赤红壤和4种恒电荷土壤—黄棕壤、棕壤、暗棕壤和黑土。土壤样品均采自底层,其基本性质见前文^[7]。

不同陪伴阳离子时 Cl⁻ 吸附量的测定:称取电析过的H 质土样 2.50g,置于50ml离心管中,加入含一定浓度 Cl⁻ 的溶液 25ml,加塞,振荡 2h,平衡 24h,离心。用 Cl⁻ 电极和玻璃电极测定平衡液的 Cl⁻ 浓度和 pH。Cl⁻ 吸附量由平衡前后 Cl⁻ 浓度差求得。加入的电解质分别为 NaCl、KCl、NH₄Cl、CaCl₂、BaCl₂ 和 AlCl₃。每一介质中 Cl⁻ 的初始浓度均为 0.1、0.2、0.5、0.8、1.0、2.0 和 5.0mmol L⁻¹。

SO₄²⁻ 共存时 Cl⁻ 吸附量及 pH 的测定:主要步骤与前述相同,只是在 KCl 系列溶液中,加入不同浓度 (0, 0.05, 0.1, 0.5 和 2 mmol L⁻¹) 的 Na₂SO₄。

2 结果与讨论

2.1 陪伴阳离子对 Cl⁻ 吸附的影响

在添加 Cl⁻ 量相同,陪伴阳离子分别为 Na⁺、K⁺、NH₄⁺、Mg²⁺、Ba²⁺、Al³⁺ 时,土壤对 Cl⁻ 的吸附量不同(图1)。其大致趋势是,以 AlCl₃ 介质中吸附量最大,NaCl 介质中最小,

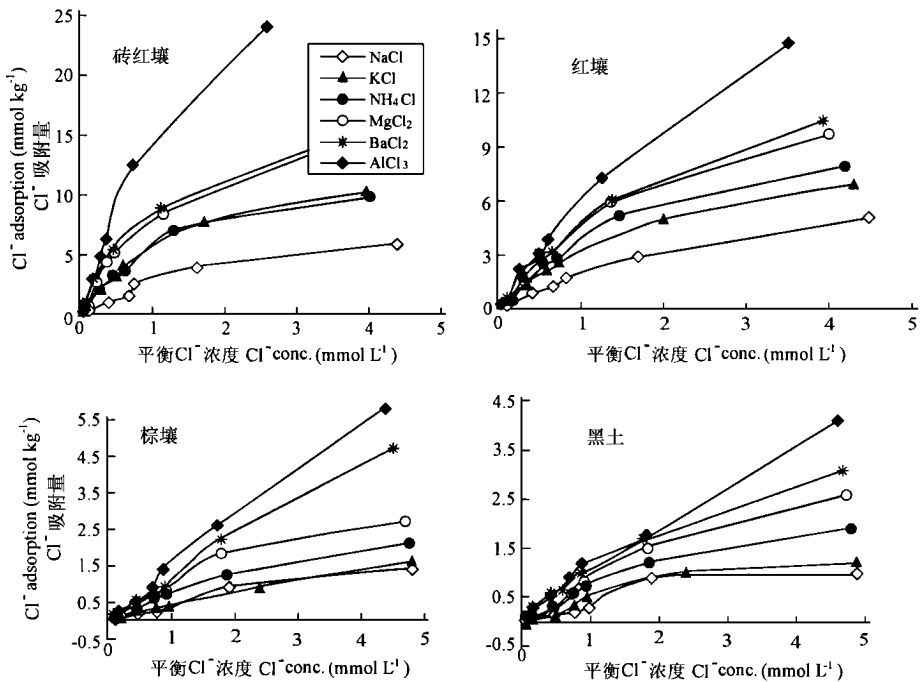


图1 不同陪伴阳离子时土壤对 Cl⁻ 的吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms of Cl⁻ when accompanied by different cations

顺序为 $\text{AlCl}_3 > \text{MgCl}_2$ 和 $\text{BaCl}_2 > \text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $\text{KCl} > \text{NaCl}$ 。在 3 种可变电荷土壤中, 这种规律更为明显。在恒电荷土壤中, 因为 Cl^- 吸附量较小, 陪伴阳离子 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 间的差异很小。

陪伴阳离子为一价时, 其影响 Cl^- 吸附的方式有两种。一是阳离子的吸附改变了土壤的表面电荷状况, 使表面正电荷增加, Cl^- 吸附量增大; 二是土壤对阳离子具有一定程度的专性吸附或较高的亲合性, 对该离子的吸附量较大, 导致同时吸附^[2,8]的 Cl^- 增多。这两种方式通常是伴随而行, 很难区分。由于土壤对 K^+ 和 NH_4^+ 具有较高的亲合性和一定程度的专性吸附^[9], 而对 Na^+ 则主要是电性吸附, 因而土壤对 K^+ (以及 NH_4^+) 的吸附量较 Na^+ 为多(表 1)。

阳离子的吸附可交换出土壤表面的 H^+ , 从而使溶液的 pH 降低。本研究中, 供试土壤对 K^+ 、 Na^+ 的吸附量均大于 Cl^- 吸附量(表 1), 因而随 Cl^- 浓度增加, 土壤平衡液的 pH 降低(表 2 和表 3)。由于 K^+ 吸附量/ Cl^- 吸附量之比较 Na^+ 吸附量/ Cl^- 吸附量之比为大(表 1), 因而在 KCl 介质中土壤溶液的 pH 较 NaCl 时为低(表 2 和表 3)。

表 1 Cl^- 吸附量与 Na^+ 或 K^+ 吸附量的相关方程

Table 1 Regression equation for adsorption of Cl^- in relation to Na^+ or K^+

土壤 Soil	$Y_{\text{Na}} = a + bx$			$Y_{\text{K}} = a + bx$		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>
砖红壤	- 0.429	1.545	0.989	0.470	1.601	0.988
红壤	- 0.032	1.605	0.999	0.483	2.026	0.991
赤红壤	- 0.286	1.747	0.995	1.055	2.068	0.978
黄棕壤	- 0.216	4.534	0.985	- 0.023	6.534	0.966
棕壤	0.031	6.731	0.975	0.255	11.27	0.997
暗棕壤	0.194	4.011	0.976	0.100	7.046	0.967
黑土	- 0.033	7.796	0.945	- 0.878	15.33	0.960

注: x — Cl^- 吸附量(mmol kg^{-1}), Y_{Na} — Na^+ 吸附量(mmol kg^{-1}), Y_{K} — K^+ 吸附量(mmol kg^{-1}); $n=7$, $r_{0.01}=0.874$ 。

表 2 不同添加浓度和不同陪伴阳离子时红壤和赤红壤平衡液的 pH

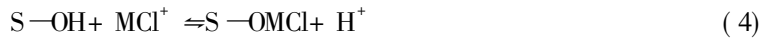
Table 2 pH of the equilibrium solution of red soil and red laterosol in the presence of different concentrations of Cl^- accompanied by various cations

浓度 ¹⁾ Conc.	红壤 Red earth						赤红壤 Red laterosol					
	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Ba^{2+}	Al^{3+}	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Ba^{2+}	Al^{3+}
0.1	5.32	5.07	5.07	5.10	5.08	5.06	6.04	6.02	6.03	5.90	5.96	5.90
0.2	5.28	4.89	5.01	5.04	4.91	4.94	5.98	5.72	5.73	5.61	5.55	5.54
0.5	5.22	4.75	4.81	4.86	4.61	4.51	5.80	5.35	5.28	5.11	4.91	4.85
0.8	5.15	4.62	4.72	4.68	4.53	4.46	5.72	5.17	5.09	4.82	4.87	4.60
1.0	5.10	4.60	4.70	4.63	4.50	4.36	5.65	5.06	5.02	4.78	4.77	4.31
2.0	5.06	4.48	4.57	4.47	4.40	4.05	5.42	4.85	4.87	4.62	4.57	4.01
5.0	4.93	4.34	4.39	4.38	4.32	3.85	5.20	4.68	4.57	4.43	4.36	3.87

1) 为添加浓度, 单位为 $\text{Cl}^- \text{mmol L}^{-1}$ (下同)。

在 Cl^- 初始浓度相同时, 供试土壤平衡液的 pH 均为 $\text{AlCl}_3 < \text{BaCl}_2$ 和 $\text{MgCl}_2 < \text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $\text{KCl} < \text{NaCl}$ (表 2 和表 3)。由上述分析可以推断, 土壤对上述阳离子的吸附量与 Cl^- 吸附量的比值也是依次减小。

陪伴阳离子为多价(2 价或 3 价) 时, 其影响 Cl^- 吸附的机理除上述两种外, 还可能有离子对吸附^[3]。这些反应可表示为:



其中, (1) 及 (2) 式为 M^{2+} 吸附引起土壤表面正电荷增加而导致 Cl^- 吸附量增加, (3) 及 (4) 式为土壤对 MCl^+ 离子对的吸附而引起的 Cl^- 吸附量增加。然而, 在现有的实验条件下, 无法分别鉴定这两种吸附机理。因此, 有人用别的方法证明离子对吸附的存在。

表 3 不同添加浓度和不同陪伴阳离子时黄棕壤和暗棕壤平衡液的 pH

Table 3 pH of the equilibrium solution of yellow brown earth and dark brown earth in the presence of different concentrations of Cl^- accompanied by various cations

浓度 Conc.	黄棕壤 Yellow brown earth						暗棕壤 Dark brown earth					
	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Ba^{2+}	Al^{3+}	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Ba^{2+}	Al^{3+}
0.1	4.69	4.55	4.54	4.52	4.48	4.53	4.43	4.25	4.36	4.33	4.37	4.26
0.2	4.64	4.39	4.52	4.39	4.37	4.27	4.37	4.22	4.34	4.23	4.03	4.14
0.5	4.43	4.35	4.20	4.23	4.00	3.97	4.35	4.10	4.21	4.13	4.02	4.12
0.8	4.42	4.10	4.15	4.12	3.98	3.86	4.32	4.04	4.16	4.03	4.00	3.94
1.0	4.35	4.09	4.02	3.98	3.88	3.76	4.30	4.02	4.15	4.02	3.95	3.91
2.0	4.32	3.84	3.84	3.83	3.74	3.61	4.29	3.88	3.95	3.90	3.84	3.61
5.0	4.10	3.72	3.71	3.77	3.60	3.56	4.13	3.78	3.90	3.85	3.71	3.47

阴离子的专性吸附释放出 OH^- , 因而使平衡液的 pH 升高。而离子对吸附释放出 H^+ , 可使平衡液的 pH 降低。有研究表明, Cl^- 吸附量(Q) 是 Cl^- 浓度和 pH 的函数^[3,8], 即:

$$\lg Q(\text{Cl}^-) = A - a\text{pH} + b\lg C(\text{Cl}^-) \quad (5)$$

如果在一价离子中这种关系存在, 而在二价或多价离子中这种关系不存在或有所偏离, 则证明有离子对吸附^[3]。

陪伴阳离子为 Na^+ 、 NH_4^+ 和 K^+ 时, Cl^- 吸附量的对数与 $\text{pH} + \text{pCl}$ 的关系近乎一致, 且呈现为良好的线性关系(表 4)。与 NH_4^+ 或 K^+ 相比, 陪伴离子为 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 或 Al^{3+} 时, 土壤 Cl^- 吸附量的对数与 $\text{pH} + \text{pCl}$ 的线性相关性降低, 且以 Al^{3+} 的相关性最差。说明 Cl^- 吸附量的对数偏离了 $\text{pH} + \text{pCl}$ 。

可变电荷土壤的 Cl^- 吸附量与 $\text{pH} + \text{pCl}$ 的关系受陪伴阳离子的影响较恒电荷土壤为大。3 种可变电荷土壤在一价阳离子溶液中 Cl^- 吸附量的对数($\lg Q$) 与 $\text{pH} + \text{pCl}$ 的相关系数明显较 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 溶液中的大; 而 4 种恒电荷土壤在不同陪伴阳离子时 $\lg Q$ 与 $\text{pH} + \text{pCl}$ 的相关系数无显著差异(表 4)。由于可变电荷土壤在一价阳离子溶液中、恒电荷土

壤在所有陪伴阳离子溶液中 $\lg Q$ 与 $\text{pH} + \text{pCl}$ 均呈极显著的相关性, 因此可以认为, 恒电荷土壤不仅在一价阳离子溶液中, 而且在二、三价阳离子溶液中, 吸附 Cl^- 时几乎都没有离子对吸附, 而主要是阳离子吸附时引起 Cl^- 的协同吸附^[2, 8]。

恒电荷土壤和可变电荷土壤对 Cl^- 吸附的等温线模式也显著不同。在所试验的浓度范围内和 6 种陪伴阳离子下, 恒电荷土壤对 Cl^- 的吸附量与平衡 Cl^- 浓度间均呈很好的线性关系; 而对可变电荷土壤, 虽然两者也呈良好的线性关系, 但在 Cl^- 浓度较高(添加 Cl^- $0.5 \sim 5 \text{ mmol L}^{-1}$) 时, 两者的关系较好地符合 Langmuir 吸附方程(表 5 和表 6)。由线性方程的斜率(b)可知, 在同一介质中 Cl^- 吸附量增加的速率及相同 Cl^- 浓度下 7 种土壤对 Cl^- 的吸附量, 均为砖红壤 > 红壤 > 赤红壤 > 黄棕壤 > 棕壤、暗棕壤和黑土, 与这些土壤所带正电荷量的顺序一致。因为 Cl^- 吸附以电性为主^[2, 5, 6], 电解质的影响与土壤表面电荷性质密切相关^[10]。

表 4 不同电解质溶液中 Cl^- 吸附量的对数 ($\lg Q$) 与 $\text{pH} + \text{pCl}$ 的相关系数(r)

Table 4 Correlation coefficient of $\lg Q$ (Q , amount of Cl^- adsorbed by soil) and $\text{pH} + \text{pCl}$

电解质 Electrolyte	砖红壤 Latersol	红壤 Red earth	赤红壤 Red latersol	黄棕壤 Yellow brown earth	棕壤 Brown earth	暗棕壤 Dark brown earth	黑土 Black soil
KCl	0.899	0.949	0.650	0.967	0.956	0.963	0.965
NaCl	0.970	0.986	0.975	0.993	0.982	0.991	0.936
NH_4Cl	0.928	0.972	0.898	0.956	0.974	0.980	0.969
MgCl_2	0.852	0.906	0.175	0.961	0.983	0.975	0.992
BaCl_2	0.854	0.883	0.363	0.993	0.974	0.991	0.964
AlCl_3	0.337	0.865	0.105	0.966	0.968	0.973	0.977

注: $n = 7$, $r_{0.01} = 0.874$

表 5 不同电解质溶液中 Cl^- 吸附量与平衡 Cl^- 浓度的线性相关方程($y = a + bx$)¹⁾

Table 5 Linear regression equation between Cl^- adsorption and Cl^- concentration in equilibrium solution of different electrolyte solutions

土壤 Soil	NH_4Cl			MgCl_2			AlCl_3		
	a	b	r	a	b	r	a	b	r
砖红壤	1.60	2.26	0.918	2.05	3.64	0.948	1.82	8.89	0.969
红壤	0.99	1.82	0.950	1.08	2.33	0.960	0.88	4.10	0.989
赤红壤	0.42	1.69	0.974	0.72	2.12	0.980	1.15	2.96	0.936
黄棕壤	0.23	0.87	0.978	0.39	0.97	0.965	0.23	1.29	0.995
棕壤	0.15	0.43	0.979	0.21	0.57	0.968	0.03	1.33	0.996
暗棕壤	0.23	0.49	0.968	0.38	0.54	0.953	0.06	1.26	0.999
黑土	0.20	0.38	0.958	0.27	0.52	0.981	0.16	0.86	0.996

1) y — Cl^- 吸附量(mmol kg^{-1}), x —平衡 Cl^- 浓度(mmol L^{-1}); 添加 Cl^- 浓度 $0.1 \sim 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $n = 7$, $r_{0.01} = 0.874$ 。

由 Langmuir 方程可知, 3 种可变电荷土壤在不同电解质溶液中的 Cl^- 最大吸附量 (X_m) 为 $\text{AlCl}_3 > \text{MgCl}_2$ 和 $\text{BaCl}_2 > \text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $\text{KCl} > \text{NaCl}$ (表 6), 说明不同价数阳离子对 Cl^- 吸

附有显著影响。但与吸附结合能有关的常数(K)在3种土壤中较小,且在6种电解质溶液中的差异不大,因此可以认为,陪伴阳离子改变 Cl^- 吸附量的原因,主要是阳离子吸附改变了土壤表面的电荷状况^[6,10],而并不能改变土壤对 Cl^- 的电性吸附机理。

表6 不同电解质溶液中可变电荷土壤的 Cl^- 吸附的Langmuir等温方程拟合方程参数

Table 6 Parameters of Langmuir equation of Cl^- adsorption by variable charge soils

电解质 Electrolyte	砖红壤 Latersol			红壤 Red soil			赤红壤 Red latersol		
	r	X_m	K	r	X_m	K	r	X_m	K
NaCl	0.977	10.7	0.41	0.976	9.6	0.23	0.956	8.3	0.23
KCl	0.999	14.4	0.63	0.995	11.1	0.41	0.967	10.1	0.33
NH_4Cl	0.992	13.8	0.65	0.991	12.9	0.40	0.966	12.2	0.28
MgCl_2	0.997	19.6	0.72	0.987	18.1	0.35	0.984	17.1	0.27
BaCl_2	0.998	19.4	0.83	0.985	17.1	0.39	0.972	16.4	0.31
AlCl_3	0.977	46.2	0.43	0.964	33.7	0.22	0.950	19.7	0.40

注:添加 Cl^- 浓度 $0.5\sim 5\text{mmol L}^{-1}$ 时的拟合方程; X_m —最大吸附量(mmol kg^{-1}), K —与吸附结合能有关的常数(ml mol^{-1}); $n=5$, $r_{0.01}=0.959$, $r_{0.05}=0.878$ 。

2.2 共存 SO_4^{2-} 对 Cl^- 吸附的影响

添加不同浓度的 Na_2SO_4 时,土壤对 Cl^- 的吸附量不同,且两类土壤有明显的差异。对可变电荷土壤, Cl^- 吸附量随 SO_4^{2-} 浓度的增高而依次降低,且在 SO_4^{2-} 浓度较高而 Cl^- 浓度较低时出现负吸附(图2)。而恒电荷土壤因其 Cl^- 吸附量较小,在不同浓度 SO_4^{2-} 时 Cl^- 吸附量的差异不明显(数据未示出)。

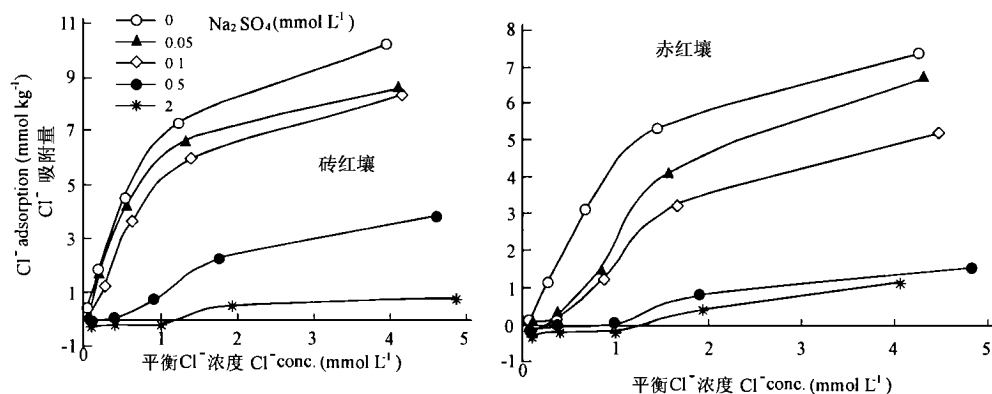


图2 添加不同浓度 Na_2SO_4 时可变电荷土壤的 Cl^- 吸附曲线

Fig. 2 Adsorption isotherms of Cl^- of variable charge soils in the presence of different concentrations of Na_2SO_4

统计表明,添加 SO_4^{2-} 浓度分别为 2mmol L^{-1} 、 0.5mmol L^{-1} 、 0.1mmol L^{-1} 和 0.05mmol L^{-1} 时,可变电荷土壤的 Cl^- 吸附量分别是未含 SO_4^{2-} 时的12%~19%、24%~41%、74%~84%和90%左右;而恒电荷土壤在上述浓度 SO_4^{2-} 共存时, Cl^- 吸附量是不含 SO_4^{2-} 时的1.01、1.02、0.95和0.96倍(表7和表8)。与此类似,可变电荷土壤平衡溶液的

pH 随 SO_4^{2-} 浓度的增大而升高, 而恒电荷土壤平衡液的 pH 则变化甚微(结果未列出)。这些结果表明, 共存的 SO_4^{2-} 对可变电荷土壤的 Cl^- 吸附有显著的抑制作用, 而对恒电荷土壤的影响不大。

表 7 可变电荷土壤在添加不同浓度 SO_4^{2-} 时 Cl^- 吸附量的相关方程($y = a + bx$)

Table 7 Regression equation of Cl^- adsorption by variable charge soils in the presence of different concentrations of SO_4^{2-}

添加 SO_4^{2-} Added (mmol L ⁻¹)	砖红壤 Latersol			赤红壤 Red latersol		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i> (n= 7)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i> (n= 7)
0.05	0.111	0.860	0.998	- 0.689	0.946	0.981
0.10	- 0.265	0.844	0.999	- 0.587	0.742	0.988
0.50	- 0.675	0.408	0.980	- 0.392	0.242	0.953
2.0	- 0.454	0.117	0.945	- 0.445	0.191	0.926

注: *x*—未加 SO_4^{2-} 时 Cl^- 的吸附量(mmol kg⁻¹), *y*—添加 SO_4^{2-} 后 Cl^- 的吸附量(mmol kg⁻¹)(下表同)。

表 8 恒电荷土壤在添加不同浓度 SO_4^{2-} 时 Cl^- 吸附量的相关方程($y = a + bx$)

Table 8 Regression equation of Cl^- adsorption by constant charge soils in the presence of different concentrations of SO_4^{2-}

添加 Added SO_4^{2-} (mmol L ⁻¹)	黄棕壤 Yellow brown earth			暗棕壤 Dark brown earth		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i> (n= 7)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i> (n= 7)
0.05	- 0.059	1.005	0.999	- 0.035	1.012	0.993
0.10	- 0.074	1.059	0.999	0.019	0.973	0.997
0.50	- 0.061	0.951	0.999	- 0.027	0.946	0.998
2.0	- 0.047	0.969	0.994	- 0.056	0.949	0.999

共存的 SO_4^{2-} 影响 Cl^- 吸附有两种机理, 一是 SO_4^{2-} 被土壤表面吸附, 与 Cl^- 竞争吸附点位, 从而使 Cl^- 吸附量减小; 二是 SO_4^{2-} 有较强的专性吸附^[11], 交换出土壤表面的 OH^- 基团, 使溶液的 pH 升高, 并使土壤表面的负电荷增加, 从而使 Cl^- 的吸附量减小。

可变电荷土壤带有较多的正电荷, 对 SO_4^{2-} 的吸附量大, 因而溶液的 pH 升高较大, Cl^- 吸附量显著降低, 且 SO_4^{2-} 浓度越高, Cl^- 吸附量越小。而对恒电荷土壤, 其正电荷少, SO_4^{2-} 吸附较少, 因而在不同浓度 SO_4^{2-} 时 Cl^- 吸附量变化很小。这些结果与 Kinjo 和 Pratt^[12] 报导的 SO_4^{2-} 对 NO_3^- 吸附的影响情况相类似。因为 Cl^- 和 NO_3^- 都以电性吸附为主^[2,6]。

参 考 文 献

1. 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
2. Gelhardt H, Coleman N T. Anion adsorption by allophanic tropical soils: I. Chloride adsorption. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1974, 38: 255~ 259
3. Nakahara O, Wada S I. Cl^- adsorption on Andisols from CaCl_2 and MgCl_2 solutions. Soil Sci. Plant Nutr., 1993, 39(4): 645~ 652
4. Mekar T, Uekara G. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1972, 36: 296~ 300
5. Pamar K H, Uriyo A P, Singh B R. Adsorption of nitrate and chloride in some Tanzanian Andept soils. Agrochimica, 1980,

- 24: 492~ 500
6. Wang P G, Ji G L, Yu T R. Adsorption of chloride and nitrate by variable charge soils in relation to the electric charge of the soils. *Z. Pflanzenemahr. Bodenk.*, 1987, 150: 17~ 23
 7. 徐明岗, 季国亮. 恒电荷土壤及可变电荷土壤与离子间相互作用的研究: I. 共存离子对 NO_3^- 吸附的影响. *土壤学报*, 2001, 38(2): 204~ 211
 8. Wada S. Mechanism of apparent salt absorption in ando soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 1984, 30(1): 77~ 83
 9. Li H Y, Ji G L. Adsorption of potassium and sodium ions by variable charge soils. *Pedosphere*, 1992, 2(3): 245~ 254
 10. 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
 11. 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
 12. 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

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

II. CHARACTERISTICS OF Cl^- ADSORPTION IN SYSTEM CO-EXISTING CATIONS AND ANIONS

Xu Ming-gang Ji Guo-liang

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

Summary

The adsorption of chloride ions by three variable charge soils and four constant charge soils of China were determined in different concentrations of co-existing SO_4^{2-} and accompanying Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} and Al^{3+} , respectively. The results indicated that the amount of Cl^- adsorbed by soils in different electrolyte solutions decreased in the order $\text{AlCl}_3 > \text{BaCl}_2$ and $\text{MgCl}_2 > \text{KCl}$ and $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaCl}$. However, the difference of Cl^- adsorption among electrolyte solutions was more significant in variable charge soils. In the same electrolyte solution, the amount of Cl^- adsorbed by different soils decreased in the order laterisol > red earth > red laterisol > yellow brown earth > brown earth, dark brown earth and black soil, which agreed with the order of positive surface charge of these soils. For variable charge soils, within the range of 0.5 to 5 mmol L^{-1} of Cl^- added, the adsorption can be described by the Langmuir equation satisfactorily, and the adsorption energy parameter (K) calculated from the equation was similar in magnitude when different cations co-existed. The pH of the equilibrium solution increased and the amount of Cl^- adsorbed by variable charge soils decreased significantly with increasing concentration of SO_4^{2-} co-existed. However, there was some difference in Cl^- adsorption by constant charge soils in the presence of SO_4^{2-} when compared with Cl^- adsorption by variable charge soils in the same condition. It suggested that the negative surface charge of variable charge soils increased with increasing concentration of SO_4^{2-} co-existed, but the SO_4^{2-} co-existed did not influence the negative surface charges of constant charge soils re-

markably. The results obtained in this work imply that for variable charge soils, Co -adsorption (simultaneously adsorption) and ion -pair adsorption of Cl^- with cations might be involved except electrostatic adsorption when accompanied by univalent cations and bivalent or trivalent cations respectively. For constant charge soils, only Co -adsorption of Cl^- with cations might occur except electrostatic adsorption.

Key words Adsorption of chloride ions, Accompanying cations, Co -existing SO_4^{2-} , Variable charge soil, Constant charge soil