

红壤对铝、锰离子的吸附特征

I. 铝、锰离子的非等当量交换

丁昌璞 潘映华

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘 要 对铝、锰离子在红壤中的吸附特征进行了研究, 结果表明: 离子交换能(或吸附能)的次序为铝 > 锰 > 钙 > 钾, 但同一离子在不同固相中的交换吸附能力有异。离子的代入量和代出量随其加入量而递增, 而代入量占所加数量的百分数则递减, 遵守一般的离子交换规律。非等当量为铝或锰离子参与交换所出现的一种特殊现象, 是由于其水解产物的非电性吸附叠加于电性吸附所致, 尤以在砖红壤体系中者为甚; 非电性吸附量与平衡溶液浓度的关系符合 Freundlich 方程。

关键词 铝离子, 锰离子, 水解产物, 非电性吸附, 非等当量交换, 红壤

中图分类号 S1 53.3

红壤的主要特征之一是存在大量的铝、锰离子, 前者可占交换性阳离子总量的 80% 以上, 是土壤酸度的本质所在, 后者的数量又与土壤酸度成正相关^[1-4]。研究报导, 红壤中铝、锰离子是造成植物生长不良的主要原因^[5,6]。另一方面, 铝、锰离子具有某些特殊的化学本性。因此, 研究铝、锰离子与其他离子的交换反应及其化学平衡应该在理论和实践上具有重要意义^[7,10]。本文从铝、锰离子的性质出发, 并联系土壤固相的特点, 研究红壤对铝、锰离子的吸附特征。

1 土壤及其处理和测定方法

1.1 土壤及其处理

选用江西进贤第四纪红色粘土(下称红壤)、广东徐闻玄武岩发育的砖红壤和膨润土作供试标本。

将土壤磨细, 按 1:40 土水比分别用 $0.6\text{mol L}^{-1}\text{AlCl}_3$ 、 $1\text{mol L}^{-1}\text{MnCl}_2$ 、 $2\text{mol L}^{-1}\text{CaCl}_2$ 和 $1\text{mol L}^{-1}\text{KCl}$ 溶液淋洗, 使之成为离子饱和, 再以 1:50 土水比加入蒸馏水, 洗至清液中无 Cl^- 为止, 然后将土壤烘干, 磨细, 过 60 目筛, 即得铝质、锰质、钙质和钾质红壤与砖红壤。

为了获得较纯的膨润土, 按提胶方法提取直径 $< 2\mu\text{m}$ 的颗粒, 然后加 1:9HCl 絮凝, 再将糊状胶体按上述处理土壤的步骤制成铝质、锰质、钙质和钾质膨润土。

1.2 测定方法

称取供试土样各 4g, 膨润土 2g, 按 1:25 土水比分别按对称值加入与其饱和离子相异的电解质溶液, 在 25℃ 下平衡一夜, 次日在同温下振荡 2h, 过滤, 定量吸取滤液进行测定, 用铝试剂比色法测铝^[11], EDTA 络合滴定法测钙^[12], 过碘酸钾法测锰^[13], 火焰光度计法测钾^[13]。

2 结果和讨论

2.1 一般规律

从表 1~3 看出,代入固相的离子数量和所代出的离子数量随该离子加入量的增加而递增,但代入量占所加数量的百分数则递减。例如在钙质砖红壤中分别加入 6.45、25.8 和 103.2cmol(1000g 土,下同)铝时,代入量分别为 5.98、9.06 和 12.3cmol,占加入量的 92.7%、35.1% 和 11.9%,代出的钙量相应为 4.93、6.25 和 6.56cmol。这些结果符合一般的离子交换规律。同时看出,在加入离子的数量级之间都成 1:4:16 的整数比,从倍比定律而言,在其代入量的数量级或代出量的数量级之间应表现相应的比例关系,但结果并非如此,对于上述平衡体系,其代入量之间的比例为 1:1.52:2.06,代出量之间的比例为 1:1.27:1.33,与加入量之间的比例关系相去甚远,说明铝、锰离子与固相之间的交换反应并不是一个简单的取代过程^[7,8]。

表 1 铝、锰、钙、钾离子在砖红壤中的交换吸附¹⁾

Table 1 Exchange-adsorption of aluminum, manganous, calcium and potassium ions in laterite

饱和离子 Saturation ion	离子加入量 Ion added		代入量 Adsorbed	代入 百分数 Percentage (%)	代出量 Displaced	非电性 吸附 Nonelectr. adsorption	代入量/代出量 Adsorbed/Dis- placed
	离子 Ion	加入量 Added					
			(1/z cmolkg ⁻¹)		(1/z cmolkg ⁻¹)		
铝		5.40	0.63	11.7	0.15	0.48	4.20
	钙	21.6	2.05	9.5	0.41	1.64	5.00
		86.4	5.65	6.5	0.54	5.11	10.46
	钾	6.45	0.66	10.2	0.13	0.53	5.08
		25.8	1.67	6.5	0.30	1.37	5.57
		103.2	4.64	4.5	0.64	4.0	7.25
锰		5.40	2.60	48.1	1.89	0.71	1.38
	钙	21.6	4.35	20.1	2.83	1.52	1.54
		86.4	8.70	10.1	3.70	5.0	2.35
	钾	6.45	2.60	40.3	1.45	1.15	1.79
		25.8	—	—	2.45	—	—
		103.2	9.13	8.8	2.96	6.17	3.08
钙		6.45	5.98	92.7	4.93	1.05	1.21
	铝	25.8	9.06	35.1	6.25	2.81	1.45
		103.2	12.3	11.9	6.56	5.74	1.88
	锰	5.25	3.97	75.6	3.04	0.93	1.31
		21.0	6.13	29.2	4.02	2.11	1.52
		84.0	11.4	13.6	4.12	7.28	2.71

续表

饱和离子 Saturation ion	离子加入量 Ion added		代入量 Adsorbed	代入 百分数 Percentage (%)	代出量 Displaced	非电性 吸附 Nonelectr. adsorption	代入量/代出量 Adsorbed/Dis- placed
	离子 Ion	加入量 Added					
	(1/z cmolkg ⁻¹)		(1/z cmolkg ⁻¹)				
钾		6.45	5.89	91.3	4.10	1.79	1.44
	铝	25.8	10.3	39.9	4.39	5.91	2.35
		103.2	13.3	12.9	4.58	8.72	2.90
		5.25	3.78	72.0	3.37	0.41	1.12
	锰	21.0	6.42	30.6	3.67	2.75	1.75
		84.0	14.5	17.3	4.34	10.2	3.34

1)z 为离子价数

表 2 铝、锰、钙、钾离子在红壤中的交换吸附¹⁾

Table 2 Exchange-adsorption of aluminum, manganous, calcium and potassium ions in red soil

饱和离子 Saturation ion	离子加入量 Ion added		代入量 Adsorbed	代入 百分数 Percentage (%)	代出量 Displaced	非电性 吸附 Nonelectr. adsorption	代入量/代出量 Adsorbed/Dis- placed
	离子 Ion	加入量 Added					
	(1/z cmolkg ⁻¹)		(1/z cmolkg ⁻¹)				
铝		5.40	0.87	16.1	0.28	0.59	2.76
	钙	21.6	2.90	13.4	0.92	1.98	3.16
		86.4	6.14	7.1	1.53	4.61	4.01
	钾	6.45	1.02	15.8	0.26	0.86	3.92
		25.8	—	—	—	—	—
锰		103.2	6.51	6.3	1.45	5.06	4.49
	钙	5.40	2.86	53.0	2.30	0.56	1.24
		21.6	4.47	20.7	3.79	0.68	1.18
		86.4	8.68	10.0	4.63	4.05	1.87
	钾	6.45	2.52	39.1	1.73	0.79	1.46
钙		25.8	4.60	17.8	2.50	2.10	1.84
		103.2	9.62	9.3	4.59	5.03	2.10
	铝	6.45	4.50	70.0	4.40	0.10	1.18
		25.8	7.32	28.4	6.11	1.21	1.20
		103.2	9.40	9.1	7.34	2.06	1.28
钾		5.25	2.74	52.2	2.38	0.36	1.15
	锰	21.0	5.46	26.0	3.92	1.54	1.39
		84.0	8.74	10.4	4.02	4.72	2.17
	铝	6.45	4.38	67.9	3.75	0.63	1.17
		25.8	5.68	22.0	3.78	1.90	1.50
钾		103.2	8.29	8.0	3.88	4.40	2.13
		5.25	2.96	56.4	2.77	0.19	1.07
	锰	21.0	5.80	27.6	3.16	2.64	1.84
		84.0	10.4	12.4	3.41	6.99	3.05

1)z 为离子价数

表 3 铝、锰、钙、钾离子在膨润土中的交换吸附¹⁾

Table 3 Exchange-adsorption of aluminum, manganous, calcium and potassium ions in bentonite

饱和离子 Saturation ion	离子加入量 Ion added		代入量 Adsorbed	代入 百分数 Percentage (%)	代出量 Displaced	非电性 吸附 Nonelectr. adsorption	代入量/代出量 Adsorbed/Dis- placed
	离子 Ion	加入量 Added (1/z cmol kg ⁻¹)					
铝		23.5	13.5	57.4	7.30	6.20	1.85
	钙	93.8	35.0	37.4	16.4	18.6	2.13
		376	61.2	16.8	30.7	30.5	1.99
		27.9	10.5	37.6	6.90	3.60	1.52
	钾	112	25.8	23.1	14.5	11.3	1.78
锰		446	44.8	10.0	28.4	16.1	1.57
		23.5	16.7	71.1	13.8	2.90	1.21
	钙	93.8	38.5	41.0	29.8	8.70	1.29
		376	52.5	14.4	42.0	10.5	1.25
		27.9	12.4	44.4	10.4	2.0	1.19
钙	钾	112	41.0	36.6	20.9	20.1	1.96
		446	58.2	13.0	42.0	16.2	1.39
		27.9	26.1	93.5	21.7	4.40	1.20
	铝	112	61.1	54.5	54.8	6.30	1.11
		446	81.7	18.3	63.9	17.8	1.28
钾		22.9	18.0	78.6	15.8	2.20	1.14
	锰	91.8	35.4	38.6	31.8	3.60	1.11
		367	54.8	14.9	48.1	6.70	1.14
		27.9	24.0	86.0	19.7	4.30	1.22
	铝	112	42.0	37.5	27.4	14.6	1.53
钾		446	62.6	14.0	30.1	32.5	2.08
		22.9	19.8	86.5	14.5	5.30	1.36
	锰	91.8	29.0	31.5	21.8	7.20	1.33
		367	52.6	14.3	26.7	25.9	1.97

1) z 为离子价数

2.2 交换能和吸附能

对于同一固相体系,在加入的离子数量相近时,代出离子的能力以铝离子最大,锰离子次之,钙和钾离子较小,例如表 1 中在锰质砖红壤中分别加入 5.40、6.45cmol 钙、钾离子时,代出的锰离子量分别为 1.89、1.45cmol,而 5.25cmol 锰离子代出的钙、钾离子分别为 3.04、3.37cmol。在铝质砖红壤中,当钙、钾离子的加入量分别为 5.40、6.45cmol 时,代出的铝离子量分别为 0.15、0.13cmol;6.45cmol 铝离子从砖红壤中代出的钾离子量为 4.10cmol,而对称值相近的锰离子则代出 3.37cmol。有资料表明,铝、锰、钙和钾离子的水化半径分

别为 0.057、0.080、0.099 和 0.133nm, 离子的价数愈高, 水化半径愈小, 其交换能愈大^[7,8]。因此, 离子交换能的次序是铝 > 锰 > 钙 > 钾。另从表征吸附能的代入量看, 在铝质或锰质固相体系中, 钙、钾离子的代入量占其加入量的百分数都远低于铝或锰离子在钙质或钾质固相体系中者。例如在铝质红壤中, 钙、钾离子的代入量分别占其加入量的 16.1% 和 15.8%, 而铝离子在钙和钾质红壤中则分别为 70% 和 67.9%, 锰离子分别为 52.2% 和 56.4%。因此, 离子吸附于固相表面的亲和力即离子吸附能的次序也呈现铝 > 锰 > 钙 > 钾。看来, 离子的交换能大, 其吸附能也大, 在能量的表现上, 离子间的交换能与离子、固相间的吸附能是一致的, 虽然离子交换与离子吸附的概念有别^[7]。对于不同固相体系, 同一离子表现的交换能力和吸附能力有异, 例如在铝质砖红壤、红壤和膨润土中, 5.40、5.40 和 23.5cmol 钙离子代出的铝离子量分别为 0.15、0.28 和 7.30cmol, 其代入量占加入量的百分数分别为 11.7%、16.1% 和 57.4%, 表明钙离子在砖红壤中的交换能力最弱, 而铝离子的吸附能力最大, 依次为红壤和膨润土中者。显然, 这是由于固相表面性质的影响所致。研究证明, 土壤胶体的矿物组成不同, 其表面所表现的电场强度和电荷状况各异, 因而对离子的吸附量和吸附强度也不相同^[7,8]。

2.3 非等当量交换

表 1~3 表明, 对于涉及铝或锰离子参与的平衡体系, 交换反应都不是按等当量的关系进行的, 即代入量和代出量的摩尔比值大于 1.00, 且其比值因加入量和固相的不同而异。例如钾离子与铝质砖红壤平衡体系的变动范围为 5.08~7.25, 红壤者 3.92~4.49, 膨润土者 1.52~1.78, 钾离子与锰质砖红壤、红壤和膨润土体系的变动范围分别为 1.79~3.08、1.46~2.10 和 1.19~1.96, 而在树脂体系中的比值则在 1.00 左右(结果未列)。这种差别与几种固相中氧化铁含量的顺序相一致^[2], 表现了砖红壤和红壤表面性质的特殊性。如以比值大小来表征体系的非等当量性, 则不同氧化铁含量的固相表面性质似可程度不一地影响离子间的非等当量交换^[8,9]。

已有试验结果证明, 钙、钾离子在砖红壤、红壤和膨润土体系中的交换反应是按等当量的关系进行的, 其代入量和代出量很接近, 比值都在 1.00 左右, 为电性吸附, 即在离子与吸附点之间不发生电子转移或共享电子对^[8]。因此认为, 非等当量性的出现, 很可能与铝、锰离子水解产物的吸附有关, 已经知道, 铝、锰离子可水解成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})^+$ 羟基化合物^[7,9], 这类水解产物的吸附或通过固相表面的交换点的静电作用和专性力, 或通过 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 在固相表面的物理吸附。试验证明, 这种吸附的数量是相当大的, 不定成分的带电荷或不带电荷的水解产物, 可进一步聚合成直径大和电荷多的环状或链状多聚体为固相所吸附^[7,8]。因此设想, 在有铝或锰离子存在的平衡体系中, 交换和吸附应包括同时发生的电性吸附即等当量吸附和非电性吸附, 具体情形可能是, 用钙或钾离子交换铝质或锰质土壤时, 代出的铝或锰离子遭水解, 其中羟基铝或羟基锰又为土壤所非电性吸附(专性吸附和物理吸附), 而致代入量超过代出量。当钙质和钾质土壤为铝或锰离子交换时, 平衡溶液中除了 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ [或 Mn^{2+} 和 $\text{Mn}(\text{OH})^+$] 进行等当量吸附和专性吸附以外, 部分 $\text{Al}(\text{OH})_x$ [或 $\text{Mn}(\text{OH})_x$] 还被土壤所物理吸附。因此, 非等当量交换的本质原因应该是由于非电性吸附叠加于等当量吸附所引起^[7,8,14,15]。这里将代入量减去代出量的差数称为非电性吸附。

2.4 非电性吸附的 Freundlich 方程处理

长期以来,对离子在土壤固液相之间的电性吸附平衡一般通过 Freundlich 方程式进行处理^[7,16]。本文用其处理非电性吸附量与平衡溶液浓度的关系。结果表明,对于表中所列平衡体系,两者基本上均呈直线相关,此处仅以铝质固相与钾离子的交换平衡为例,如图 1 所示。可以看出,砖红壤、红壤和膨润土体系中非电性吸附量与溶液浓度的相关性良好,相关系数分别为 0.99、0.99 和 0.94,属显著,除此,三种固相的非电性吸附量与其阳离子交换量成正相关,看来,固相容量似为一个重要的影响因素^[16]。

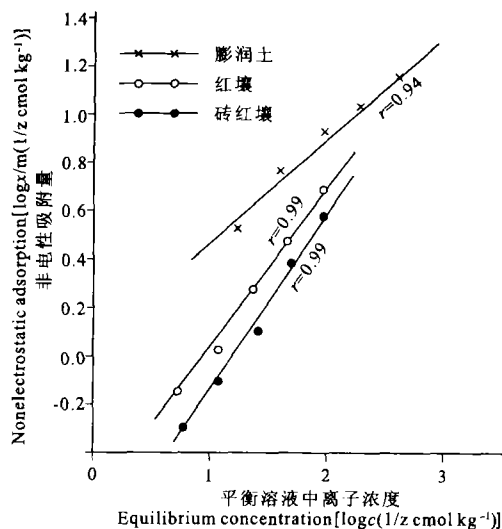


图 1 铝质固相对钾离子的非电性吸附量与平衡溶液离子浓度的关系

Fig.1 Relationship between nonelectrostatic adsorption of potassium in Al-solid phases and concentration of equilibrium solution

3 结 论

铝、锰离子参与交换吸附的特殊表现是代入量大于代出量的非等当量交换,这是由于铝、锰离子水解产物的非电性吸附叠加于电性吸附所引起,反应是不可逆的。

非等当量交换受固相表面性质的影响,以砖红壤最为明显,红壤次之,膨润土较弱,可能与不同固相的氧化铁含量有关。

非电性吸附量与溶液浓度的相关性良好,符合 Freundlich 方程,三种铝质固相与钾离子平衡时的非电性吸附量与其阳离子交换量成正相关。

铝、锰离子及其水解产物的巨大吸附能为解释红壤盐基饱和度低,吸附性氢、铝量大,强酸性反应和钾、钙等离子易于淋失提供了理论依据。另一方面,非电性吸附作为交换反应的一种特别现象,其化学内涵如掩蔽土壤表面的交换点及其与共存离子的竞争吸附,应成为离子交换研究领域中值得进一步探讨的问题。

致 谢 本工作于多年前完成,于天仁院士曾予指教,论文撰写中得到博士研究生杨杰文的帮助,一并致谢。

参 考 文 献

1. 于天仁,凌云霄,牟润生等.土壤酸度对锰的活动性的影响.土壤专报,1958,33:17~30
2. 李庆远主编.中国红壤.北京:科学出版社,1983,74~90,91~101
3. 凌云霄,于天仁.土壤酸度与代换性氢铝的关系.土壤学报,1957,5:234~246
4. 契尔诺夫著.于天仁译.土壤酸度的本质.北京:科学出版社,1957
5. 朱端卫,成瑞喜.土壤酸化与油菜锰毒关系的研究.热带亚热带土壤科学,1998,7(4):280~283
6. Wright R I. 著.孟赐福译.土壤铝毒与植物生长.土壤学进展,1992,20(2):29~33
7. 丁昌璞.土壤中的离子吸附和负吸附.见于天仁等编著.土壤的电化学性质及其研究法(修订本).北京:科学出版社,1976.222~257
8. 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,1996.39~66,67~87,226~251,294~331
9. James R O, Healy T W. Adsorption of hydrolyzable metal ions on the oxide-water interface. J. Colloid Interf. Sci., 1972, 40: 42~52
10. Kinniburgh D G, Jackson M L, Syers J K. Adsorption of alkaline earth transition and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1976, 40: 796~799
11. Chenery E M. Thioglycollic acid as an inhibitor for iron in the colorimetric determination of aluminum by means of "aluminon". Analyst, 1948, 73: 501~502
12. Cheng K L, Bray R H. Determination of calcium and magnesium in soil and plant material. Soil Sci., 1951, 72: 449~458
13. 中国科学院南京土壤研究所.土壤理化分析.上海:上海科学技术出版社,1978.264~267,274~276
14. Huang P M. Ionic factors affecting aluminum transformations and the impact on soil and environmental sciences. Adv. Soil Sci., 1988, 8: 1~78
15. Thomas G W, Hargrove W L. The chemistry of soil acidity. In: Adams F. ed. Soil Acidity and Liming. Amer. Soc. Agron. Madison, 1984, 3~56
16. 陈家坊,蒋佩弦.几种水稻土对铵离子的吸附特性.土壤学报,1963,11(2):171~184

EXCHANGE-ADSORPTION CHARACTERISTICS OF ALUMINIUM AND MANGANOUS IONS BY RED SOILS

I . NONEQUIVALENT EXCHANGE OF ALUMINUM AND MANGANOUS IONS

Ding Chang-pu Pan Ying-hua

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

Summary

The study on exchange-adsorption of aluminium and manganous ions in red soils was carried out. The results were shown: Ion exchange power (or ion adsorbability) sequence was $\text{Al}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^{+}$ and the amount of adsorbed ion and displaced ion increased with the amount of added ion, which acted according to the universal rules of ion exchange; Nonelectrostatic adsorption of hydrolysis products overlapping electrostatic adsorption was probably responsible for the nonequivalence of ion exchange reaction in which aluminum and manganous ions participated, it was extremely in laterite systems due to its more content of iron oxide; The relationship between amount of nonelectrostatic adsorption and concentration of equilibrium solution conformed to the Freundlich equation.

Key words Aluminum ion, Manganous ion, Nonelectrostatic adsorption, Nonequivalent exchange, Hydrolysis product, Red soil