

红壤对铝锰离子的吸附特征

IV. 铝锰交换钙钾离子的化学现象

雷璞 潘映华

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要 铝、锰离子与钙或钾质固相之间的交换吸附也出现非等当量交换和非电性吸附, 而钙、钾离子对交换反应则为电性吸附; 非电性吸附量决定于固相表面的场强, 也与离子的水解性质和价数有关, 其中以铝离子在砖红壤、红壤中的非电性吸附最为强烈; 从能量角度综合说明了 k 、 K 、 $1/n$ 与 ΔF 的联系, 铝离子的交换吸附具有最大的 k 、 K 和最小的 $1/n$, ΔF 为负值; 从热力学进一步论证了红壤铝质化的机理, 在自然条件下红壤酸化应是一个连续的自发和不可逆过程。

关键词 红壤酸化; 非等当量交换; 非电性吸附; 标准自由能; 自发过程

中图分类号 S153.3 文献标识码 A

前文^[1]报道了铝、锰离子对的交换吸附, 引人关注的是, 当铝交换锰离子时, ΔF 为负值, 过程是自发进行和不可逆的。在红壤中, 铝、锰、钙、钾离子共存, 并处于固液相的化学动平衡, 钙、钾离子难于吸附且易为铝、锰, 特别是铝离子交换而不断遭受淋失, 从而加速了酸化进程, 因此, 从热力学进一步论证并揭示红壤酸化的机理, 不仅可在新的层面上深入认识红壤的酸度本质, 拓宽土壤酸度的研究, 而且还可为高温多雨的红壤地区所面临的盐基高度淋溶问题, 提供防治和予警的理论依据。显然, 应用热力学原理研究并阐明红壤的酸化过程应该具有十分重要的意义^[2-8]。本文拟就铝、锰离子在钙或钾质固相平衡体系中非等当量交换和非电性吸附的有关参数及其相关性进行分析, 并讨论体系的标准自由能变化。

1 材料与方法

将江西进贤第四纪红色粘土(下称红壤)、广东徐闻砖红壤和纯化的膨润土磨细, 用 $2 \text{ mol L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 和 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{KCl}$ 按前文所述处理^[2], 制成钙质或钾质砖红壤、红壤和膨润土, 另用阳离子交换树脂(强酸性阳 1 号)作对照。在制备钙质、钾质树脂时, 注

意将树脂轻压分散, 其余步骤与处理土壤者同。

称取土样各 4 g, 膨润土、树脂各 2 g, 以 1:25 土水质量比按对称值加入与饱和离子相异的电解质溶液, 在 25°C 下平衡一夜, 同温下振荡 2 h, 过滤, 吸取滤液进行测定, 用铝试剂比色法测铝^[9], 过磷酸钾法测锰^[10], EDTA 络合滴定法测钙^[11], 火焰光度计法测钾^[10]。

2 结果与讨论

2.1 非等当量交换和非电性吸附

从表 1 可见, 除树脂外, 对于铝或锰离子参与的平衡体系, 交换反应都不是按等当量关系进行的, 即代入量恒高于代出量; 钙、钾离子对的交换吸附的摩尔比则在 1.00 左右, 保持了等当量关系的电性吸附, 此与前文结果一致^[1-3]。非电性吸附量(代入量与代出量相差)及其所占代入量的百分数随离子加入量的增加而递增, 其中以砖红壤者最为明显, 红壤和膨润土依次。例如在砖红壤中当铝加入量由 6.45 逐级增至 $103.2 \text{ cmol kg}^{-1}$ 时, 非电性吸附量相应由 1.05 递增至 $5.74 \text{ cmol kg}^{-1}$, 占代入量的百分数也由 17.5% 升至 46.6% , 红壤为 $13.8\% \sim 21.9\%$, 膨润土 $16.8\% \sim 21.2\%$, 树脂 $2.0\% \sim$

作者简介: 丁昌璞, 研究员, 国际科学基金(International Foundation For Science, Sweden)科学顾问, 长期从事土壤电化学性质研究。

E-mail: cpding@263.net

收稿日期: 2004-01-18; 收到修改稿日期: 2004-06-18

表 1 铝、锰、钾离子在钙质、钾质固相中的非等当量交换和非电性吸附

Table 1 Nonequivalent exchange and nonelectrostatic adsorption of aluminium, manganous and potassium ions in Ca/K solid phases

固相 Solid phase	电解质 Electrolyte	加入量 Added (1/z ¹) cmol kg ⁻¹	代入量/代出量 Adsorbed/ Displaced	平均 Average	非电性吸附量 Nonelectr. adsorption (1/z cmol kg ⁻¹)	占代入量百分数 Percentage (%)
钙质砖红壤 ²⁾ Ca laterite	氯化铝 AlCl ₃	6.45~ 103.2	1.21~ 1.88	1.49	1.05~ 5.74	17.5~ 46.6
	氯化锰 MnCl ₂	5.25~ 84.0	1.30~ 2.79	1.94	0.93~ 7.28	23.4~ 63.8
	氯化钾 KCl	25.8~ 51.6	0.91~ 0.98	0.96	- 0.33, - 0.09	- 9.8, - 2.2
钙质红壤 ²⁾ Ca red soil	氯化铝 AlCl ₃	6.45~ 103.2	1.17~ 1.39	1.25	0.71~ 2.06	13.8~ 21.9
	氯化锰 MnCl ₂	5.25~ 84.0	1.15~ 2.17	1.57	0.36~ 4.32	13.1~ 54.0
	氯化钾 KCl	25.8~ 51.6	0.93~ 0.95	0.94	- 0.29, - 0.24	- 7.9, - 5.2
钙质膨润土 ³⁾ Ca bentonite	氯化铝 AlCl ₃	27.9~ 446	1.24~ 1.28	1.20	4.40~ 17.8	16.8~ 21.2
	氯化锰 MnCl ₂	22.9~ 367	1.14~ 1.13	1.14	2.20~ 6.70	12.2~ 12.2
	氯化钾 KCl	223	0.95	0.95	- 2.2	- 5.6
钙质树脂 ⁴⁾ Ca resin	氯化铝 AlCl ₃	84.0~ 1344	0.98~ 1.03	1.03	- 3.0~ 43	- 2.0~ 10.6
	氯化锰 MnCl ₂	80.5~ 1288	1.01~ 1.09	1.02	1.0~ 77	1.3~ 16.9
	氯化钾 KCl	671~ 1342	0.95~ 1.03	0.99	- 9.0~ 7.0	- 5.4~ 2.7
钾质树脂 ⁴⁾ K resin	氯化钙 CaCl ₂	567~ 1134	0.99~ 1.02	1.01	- 4.0~ 8.0	- 1.1~ 2.1

1) z 为离子价数。2) 砖红壤、红壤中氯化铝、氯化钾加入量分别为 6.45, 12.9, 25.8, 51.6, 103.2 cmol kg⁻¹; 氯化锰 5.25, 10.5, 21.0, 42.0, 84.0 cmol kg⁻¹。3) 膨润土中氯化铝分别为 27.9, 55.8, 112, 224, 446 cmol kg⁻¹; 氯化锰 22.9, 45.8, 91.8, 183.6, 367 cmol kg⁻¹; 氯化钾 223 cmol kg⁻¹。4) 树脂中氯化铝分别为 84.0, 168, 336, 672, 1344 cmol kg⁻¹; 氯化锰 80.5, 161, 322, 644, 1288 cmol kg⁻¹; 氯化钾 671, 1342 cmol kg⁻¹; 氯化钙 567, 1134 cmol kg⁻¹。1) z : Ionic valence number. 2) Amount added of AlCl₃ or KCl in laterite and red soil was 6.45, 12.9, 25.8, 51.6, 103.2 cmol kg⁻¹ and MnCl₂ was 5.25, 10.5, 21.0, 42.0, 84.0 cmol kg⁻¹ respectively. 3) Amount of AlCl₃ in bentonite was 27.9, 55.8, 112, 224, 446 cmol kg⁻¹; MnCl₂ was 22.9, 45.8, 91.8, 183.6, 367 cmol kg⁻¹ and KCl was 223 cmol kg⁻¹ respectively. 4) Amount of AlCl₃ in resin was 84.0, 168, 336, 672, 1344 cmol kg⁻¹; MnCl₂ 80.5, 161, 322, 644, 1288 cmol kg⁻¹; KCl 671, 1342 cmol kg⁻¹ and CaCl₂ 567, 1134 cmol kg⁻¹ respectively.

10.6%, 代入量/代出量摩尔比则分别为 1.21~1.88、1.17~1.39、1.24~1.28 和 0.98~1.03, 砖红壤者也最大。对于锰离子, 其趋势亦同。增幅范围呈砖红壤>红壤>膨润土>树脂的次序。前文^[2,3]提及, 这种离子间的非等当量性交换和非电性吸附量的差异, 既与离子的本性有关, 也受制于固相表面的性质, 砖红壤、红壤都具有水合氧化物型的亲水极性表面(M-OH), 活性大, 可对铝、锰离子及其水解产物进行静电力吸附、专性作用力吸附和 Van der waals 力吸附或物理吸附(不排除在电解质浓度高时)。膨润土属硅氧烷型的不易离解, 疏水性表面, 活性小。树脂表面的作用力单一, 仅表现为静电力吸附^[4,6,12]。另一试验进一步证明, 非电性吸附量不与固相表面积大小直接相关, 而决定于具有交换吸附功能的各种力的总和, 例如在表面积为 40 m²、50 m²的钾质红壤、砖红壤和 700 m²的膨润土中分别加入 51.6 和 55.8 cmol kg⁻¹铝时, 其非电性吸附量

分别为 4.02、7.18 和 13.6 cmol kg⁻¹, 而单位面积的分布量则为 0.11、0.14 和 0.02 cmol kg⁻¹, 显然, 这是由于固相的单位表面积上各种力的状况或场强不同所致。上述固相单位面积的非电性吸附量与土壤氧化铁含量的顺序相吻合, 砖红壤、红壤具有较大比例的 Fe-OH 或 Mn-OH 亚表面, 非电性吸附量较高应在预期^[4,5,12], 因此, 有理由进一步认为, 离子的水解性质, 价数和固相表面的电荷数量、符号、电场强度, 同是非等当量交换和非电性吸附发生的决定因素, 也为体系中标准自由能变化值趋正趋负的必要前提, 后者不仅涉及土壤胶体中水合氧化物表面与硅氧烷表面的组成比例, 还与亚表面的活性基团及其所占的比例有关^[1~6,12,13]。

2.2 平衡常数 k

应用基于质量作用定律和动力学概念的 Gapon 离子交换公式, 计算了铝、锰、钙、钾离子在不同钙质固相体系的平衡常数 k ^[12]。由表 2 可见, 在砖

红壤、红壤、膨润土和树脂平衡体系中, 铝交换钙离子的 k 值均较锰交换钙离子者大得多, 其中尤以砖红壤、红壤中者为最, 例如铝离子同钙质砖红壤反应的 k 为 3.97, 锰或钾离子与之反应者则分别为 0.92 和 0.16, 但其分别大于钙、钾离子与铝质砖红壤体系的 0.11 和 0.028^[3]。表 2 还表明, 对于铝离子参与交换的体系, k 随电解质溶液浓度增大而递增, 而锰离子参与交换者则反之。在四种固相体系中, 以钙、钾离子对交换吸附的 k 为最低, 仅

0.16~0.27。从 Gapon 公式分析, 对于一定的平衡体系, k 的大小决定于参与反应的离子对的吸附量、代出量和离子价, 而前两者又受制于离子的交换吸附能, 因而上述 k 值排序与离子交换吸附能的顺序铝 > 锰 > 钙 > 钾一致。已知 k 为热力学上计算标准自由能变化的一个关键参数, 标准自由能随 k 而变, 表现为函数关系, 由此根据 k 应可大体估判不同体系的相对标准自由能变化^[1,3,12]。

表 2 铝、锰、钾离子在钙质固相中交换吸附的平衡常数

Table 2 Equilibrium constants of exchange adsorption between calcium and aluminium/manganous/potassium ions in Cr solid phases

固相 Solid phase	电解质 Electrolyte	浓度 Concentration (mol L ⁻¹)	平衡常数 Equilibrium constant	
			变幅 Range	平均值 Average
钙质砖红壤 Cr laterite	氯化铝 AlCl ₃	0.004~0.016	3.90~4.38	3.97
钙质红壤 Cr red soil	氯化锰 MnCl ₂	0.004~0.016	1.61~0.51	0.92
	氯化钾 KCl	0.01~0.02	0.12~0.20	0.16
钙质膨润土 Cr bentonite	氯化铝 AlCl ₃	0.004~0.016	2.36~6.88	4.71
	氯化锰 MnCl ₂	0.004~0.016	0.94~0.47	0.72
钙质树脂 Cr resin	氯化钾 KCl	0.01~0.02	0.18~0.13	0.16
	氯化铝 AlCl ₃	0.018~0.068	1.66~5.44	2.93
钙质树脂 Cr resin	氯化锰 MnCl ₂	0.018~0.068	1.29~0.76	0.99
	氯化钾 KCl	0.08	0.27	0.27
钙质树脂 Cr resin	氯化铝 AlCl ₃	0.04~0.16	1.43~1.57	1.49
	氯化锰 MnCl ₂	0.04~0.16	1.48~1.11	1.25
钙质树脂 Cr resin	氯化钾 KCl	0.1~0.2	0.26~0.27	0.27

注: 砖红壤和红壤中氯化铝、氯化锰平衡溶液浓度分别为 0.004, 0.008, 0.016 mol L⁻¹; 氯化钾 0.01, 0.02 mol L⁻¹; 膨润土中氯化铝、氯化锰溶液浓度分别为 0.018, 0.034, 0.068 mol L⁻¹; 氯化钾 0.08 mol L⁻¹。树脂中氯化铝、氯化锰溶液浓度为 0.04, 0.08, 0.16 mol L⁻¹; 氯化钾 0.1, 0.2 mol L⁻¹。Notes: Concentration of AlCl₃, MnCl₂ Solution in laterite and red soil was 0.004, 0.008, 0.016 mol L⁻¹, and KCl was 0.01, 0.02 mol L⁻¹ respectively; Concentration of AlCl₃, MnCl₂ solution in bentonite was 0.018, 0.034, 0.068 mol L⁻¹ and KCl was 0.08 mol L⁻¹ respectively; Concentration of AlCl₃, MnCl₂ solution in resin was 0.04, 0.08, 0.16 mol L⁻¹ and KCl was 0.01, 0.02 mol L⁻¹ respectively

2.3 相关系数 r 、吸附强度 K 、吸附量与溶液浓度相关率 ($1/n$)

用 Freundlich 方程对数式处理钙质固相分别同铝、锰、钾离子平衡的非电性吸附量与溶液浓度(与表 2 中者同)之间的关系, 用最小二乘法计算 r 、 K 、 $1/n$ ^[12]。从表 3 可见, 在三种固相体系中, 离子吸附量与平衡溶液浓度的相关性良好, r 多在 0.86 以上。砖红壤、红壤和膨润土对铝离子吸附的 K 值远较其吸附锰离子者为大, 更高于其吸附钾离子者, 例如在砖红壤中 K 分别为 2.35、0.72 和 0.53, $1/n$ 为 0.22、0.20 和 0.24, 显而易见, 铝离子在钙质固相中也具有最大的吸附能^[2,3]。还有材料证明, 当铝、

锰、钾离子加入量为 6.45 cmol 时, 其吸附量分别为 5.98、3.97 和 2.36 cmol, 与上述 K 值的大小顺序相一致^[1~3]。因此, K 和吸附量似可作为表征离子交换反应的强度因素和容量因素, 两者既有联系而意义有别。 $1/n$ 与 K 呈反相关, $1/n$ 大, 固相对离子的束缚力弱, K 则偏低, 交换吸附的能障小, 固相束缚铝离子的 $1/n$ 小, K 则偏高, 交换吸附的能障大。联系前文^[1~3], 不难理解钾离子难以取代铝离子占有的交换位及其标准自由能变化远较后者为大的基本原因, 而铝离子相反。由此看出, K 、 $1/n$ 作为吸附强度的参数, 在其与标准自由能变化之间应存在一定的数量关系^[1,3,12]。

表 3 铝、锰、钾离子在钙质固相中交换吸附的 r 、 K 和 $1/n$ Table 3 r , K and $1/n$ of exchange adsorption for aluminium and manganoous potassium ions in Ca solid phases

固相 Solid phase	电解质 Electrolyte	K	$1/n$	$r (s=5)$
钙质砖红壤 Ca laterite	氯化铝 $AlCl_3$	2.35	0.22	0.98
	氯化锰 $MnCl_2$	0.72	0.20	0.86
钙质红壤 Ca red soil	氯化钾 KCl	0.53	0.24	0.84
	氯化铝 $AlCl_3$	0.99	0.23	0.71
	氯化锰 $MnCl_2$	0.49	0.54	0.99
钙质膨润土 Ca bentonite	氯化钾 KCl	0.26	0.86	0.95
	氯化铝 $AlCl_3$	2.18	0.29	0.95
	氯化锰 $MnCl_2$	0.73	0.36	0.86
	氯化钾 KCl	0.26	0.69	—

2.4 标准自由能变化 (ΔF)

从表 4 可见, 几乎所有铝交换钙离子的 k 都高于锰交换钙离子者, 标准自由能变化也出现较大的负值, 结果与铝交换锰离子者一致^[1]。例如在铝和锰浓度为 0.004 mol L^{-1} 的钙质砖红壤中, 铝、锰交换钙离子的 k 分别为 3.90 和 1.61, 标准自由能变化为 -3370 和 -1180 J mol^{-1} , 与在红壤、膨润土和树脂中的趋势同, 其中以铝离子在砖红壤和红壤的标准自由能变化最大, 均值分别达 -3550 和 -3300 J mol^{-1} , 依次为膨润土和树脂中的 -1480 J mol^{-1} 和 -960 J mol^{-1} , 表现了同一离子对在不同固相体系中的标准自由能变化因 k 而互异。铝交换钾离子的 k 和标准自由能变化也呈相同趋势。这些结果证明, 红壤中铝对锰、钙、钾离子的交换反应为不可逆的自发过程。锰交换钙离子的标准自由能变化则

有所不同, 例如在钙质砖红壤中标准自由能变化为 -170 J mol^{-1} , 较铝交换钙和钾离子的 -3350 和 -3240 J mol^{-1} 小得多, 而在钙质红壤中则为 1000 J mol^{-1} , 但此值也还低于其交换铝离子的 5440 或钙和钾交换铝离子的 4090 和 7020 J mol^{-1} , 表明在一定条件下, 锰对钙离子的交换吸附仍可自发进行或较易进行^[1,3,12]。根据热力学原理, 标准自由能变化值愈负, 交换吸附的自发趋向性愈大, 正值愈大, 则趋向性愈小。在这点上, 标准自由能变化值的大小(或正或负)应视为离子对交换吸附势的强度指标并以此判断反应进行的难易、自发程度和方向, 同时离子交换反应的相关参数 k 、 K 和 $1/n$ 与标准自由能变化也存在能量上的联系, 它们综合说明体系的化学现象的本质(能量变化)应该是统一的而且是互补的^[1,3,12]。

表 4 钙质、钾质固相中铝、锰离子交换吸附的标准自由能变化

Table 4 Changes in standard free energy of exchange adsorption for aluminum/manganoous ions in Ca/K solid phases

固相 Solid phase	电解质 Electrolyte	浓度 Concentration (mol L^{-1})	平衡常数 Equilibrium constant	标准自由能 Standard free energy (J mol^{-1})	平均值 Average	
钙质砖红壤 Ca laterite	氯化铝 $AlCl_3$	0.004	3.90	-3370	-170	
		0.008	4.31	-3620		
		0.016	4.38	-3660		
	氯化锰 $MnCl_2$	0.004	1.61	-1180		
		0.008	0.96	110		
		0.016	0.80	570		
钙质红壤 Ca red soil	氯化铝 $AlCl_3$	0.004	2.41	-2180	-3300	
		0.008	4.12	-3510		
		0.016	6.88	-4200		
	氯化锰 $MnCl_2$	0.004	0.82	480		1000
		0.008	0.78	630		
		0.016	0.47	1880		

续表

固相 Solid phase	电解质 Electrolyte	浓度 Concentration (mol L ⁻¹)	平衡常数 Equilibrium constant	标准自由能 Standard free energy (J mol ⁻¹)	平均值 Average	
钙质膨润土 Ca bentonite	氯化铝 AlCl ₃	0.018	1.24	-530	-1480	
		0.034	2.09	-1830		
		0.068	2.31	-2070		
	氯化锰 MnCl ₂	0.018	1.29	-630		-170
		0.034	1.18	-420		
		0.068	0.80	550		
钙质树脂 Ca resin	氯化铝 AlCl ₃	0.04	—	—	-960	
		0.08	1.46	-940		
		0.16	1.48	-970		
	氯化锰 MnCl ₂	0.04	1.22	-490		-620
		0.08	1.48	-970		
		0.16	1.17	-390		
钾质砖红壤 K laterite	氯化铝 AlCl ₃	0.004	6.18	-4520	-3240	
		0.008	3.29	-2590		
		0.016	2.47	-2240		
	氯化锰 MnCl ₂	0.004	2.54	-2240		-1360
		0.008	1.29	-630		
		0.016	1.63	-1210		

综合上述,在砖红壤、红壤中,铝离子及其水解产物以其巨大的交换吸附势,排斥与其共存的锰、钙、钾等离子而大量占据表面具有活性 M-OH 基团 (AlOH、FeOH、SiOH 等) 的交换位,使标准自由能变化趋负,从而进一步从热力学论证了在高温多雨自然条件下,红壤的铝质化即酸化是一个不可逆的自发过程;也揭示了红壤酸化和养分离子淋失的根本原因,并为红壤可持续利用和复盐基、制订消除铝、锰毒害的相关对策提供了新的理论依据^[1,4,14,15]。

3 结 论

铝或锰离子在钙质固相体系中也出现非等当量交换和非电性吸附。非电性吸附量及其占代入量的百分数随离子加入量的增加而递增,尤以砖红壤中者为甚。

非电性吸附量受制于固相表面的场强,砖红壤、红壤具有活性水合氧化物型的亲水极性表面,可强烈吸附铝、锰离子及其水解产物,而钙、钾离子对的交换则为电性吸附。离子的本性和固相的表面性质是发生非等当量交换和非电性吸附的决定因素,也是标准自由能变化趋正或趋负的必要前提。

铝离子在钙质固相中的 k 远大于锰、钾交换钙

离子者,其中以砖红壤、红壤者为最。对于一定的平衡体系, k 的大小视参与反应的离子对的吸附量、代入量和离子价而定;同一固相体系中, k 的排序与离子交换吸附能的顺序铝 > 锰 > 钙 > 钾一致。 k 与标准自由能变化为函数关系,根据 k 可大体估判体系的标准自由能变化。

铝交换钙离子的 K 较锰交换钙离子者大得多,更大于钾交换钙离子者, K 的大小与吸附量有相应的一致。 $1/n$ 与 K 呈反相关。 k 、 K 和 $1/n$ 综合说明体系的化学现象的本质(能量变化)应该是统一的、互补的。

铝交换钙、钾离子的标准自由能变化皆为大负值,与其交换锰离子的结果同。再次从热力学论证了红壤中铝对锰、钙、钾的交换吸附是不可逆的自发过程;也阐明了红壤铝质化(即酸化)的机理,并在另一层面上揭示了自然条件下红壤加速酸化和养分离子不断淋失的根本原因。

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] 丁昌璞,潘映华. 红壤对铝、锰离子的吸附特征 III. 铝、锰离子对的交换吸附. 土壤学报, 2004, 41(2): 107~111. Ding C P, Pan Y H. Exchange adsorption of aluminium and manganous ions by

- red soils III. Exchange adsorption between aluminium and manganous ions (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(2): 107~111
- [2] 丁昌璞, 潘映华. 红壤对铝、锰离子的吸附特征 I. 铝、锰离子的非等当量交换. *土壤学报*, 2002, 39(4): 561~567. Ding C P, Pan Y H. Exchange adsorption of aluminium and manganous ions by red soils I. Nonequivalent exchange of aluminium and manganous ions (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(4): 561~567
- [3] 丁昌璞, 潘映华. 红壤对铝、锰离子的吸附特征 II. 铝、锰离子的非电性吸附. *土壤学报*, 2003, 40(4): 563~565. Ding C P, Pan Y H. Exchange adsorption of aluminium and manganous ions by red soils II. Nonelectrostatic adsorption of aluminium and manganous ions (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(4): 563~565
- [4] 于天仁主编. *土壤化学原理*. 北京: 科学出版社, 1987. 73~113, 152~184, 334~337. Yu T R. ed. *Principles of Soil Chemistry* (In Chinese). Beijing: Science Press, 1987. 73~113, 152~184, 334~337
- [5] 李庆远主编. *中国红壤*. 北京: 科学出版社, 1983. 74~90, 91~101. Li Q K. ed. *Red Soils of China* (In Chinese). Beijing: Science Press, 1983. 74~90, 91~101
- [6] 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. 39~66, 67~87, 226~251, 294~331. Yu T R, Ji G L, Ding C P, *et al.* eds. *Electrochemistry of Variable Charge Soils* (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996. 39~66, 67~87, 226~251, 294~331
- [7] 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. Zhu D W, Cheng R X. Study on relationship between soil acidification and manganese toxicity to rape (In Chinese). *Trop. Subtrop. Soil Sci.*, 1998, 7(4): 280~283
- [8] Wright R J. 著. 孟赐福译. 土壤铝毒与植物生长. *土壤学进展*, 1992, 20(2): 29~33. Wright R J. ed. Meng S F. trans. *Soil aluminium toxicity and plant growth* (In Chinese). *Progress in Soil Science*, 1992, 20(2): 29~33
- [9] Cheney E M. Thioglycolli acid as an inhibitor for iron in the colorimetric determination of aluminium by means of "aluminon". *Analyst*, 1948, 73: 501~502
- [10] 中国科学院南京土壤研究所. *土壤理化分析*. 上海: 上海科技出版社, 1978. 264~267, 274~276. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences. ed. *Analysis of Soil Physics and Chemistry* (In Chinese). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1978. 264~267, 274~276
- [11] Cheng R L, Brag R H. Determination of Calcium and magnesium in soil and plant material. *Soil Sci.*, 1951, 72: 449~458
- [12] 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, 481~521. Ding C P. Adsorption and negative adsorption of ions in soils. In: Yu T R, *et al.* eds. *Electrochemical Properties of Soils and Their Research Methods* (Revised ed. In Chinese). Beijing: Science Press, 1976. 222~257, 481~521
- [13] James R O, Healy T W. Adsorption of hydrolyable metal ions on the oxide water interface. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1972, 40: 42~52
- [14] 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
- [15] Sposito G. ed. *The Environmental Chemistry of Aluminium*. 2nd Ed. Boca Ration: CRC Press Inc., 1996

EXCHANGE ADSORPTION CHARACTERISTICS OF ALUMINIUM AND MANGANOUS IONS BY RED SOILS

IV. CHEMICAL PHENOMENON FOR EXCHANGE OF CALCIUM/ POTASSIUM ION BY ALUMINIUM/ MANGANOUS IONS

Ding Changpu Pan Yinghua

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

Abstract Nonequivalent exchange and nonelectrostatic adsorption also appeared during exchange adsorption between Ca²⁺/K⁺-solid phase and aluminium/ manganous ions, while exchange reaction for calcium and potassium ion pair was electrostatic adsorption. Amount of nonelectrostatic adsorption was controlled both by field intensity of solid surface and hydrolysis nature of ion and its valence number, in which aluminium had the largest value in laterite. The relation between k , K , $1/n$ and ΔF was comprehensively explained from energy concept, exchange adsorption of aluminium with the largest k , K and the smallest $1/n$, hence with negative ΔF . The mechanism for basic ions to aluminium transformation in red soil, namely acidification, which was an irreversible and continuously spontaneous processes under natural conditions, was proved in thermodynamics.

Key words Red soil acidification; Nonequivalent adsorption; Nonelectrostatic adsorption; Standard free energy; Spontaneous process