

红壤对铝锰离子的吸附特征

III 铝锰离子对的交换吸附

雷璞 潘映华

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要 对具有水解性质的铝、锰离子对交换吸附研究的结果是, 两种离子既表现了离子交换的一般化学行为, 又有明显的非等当量交换和非电性吸附的特征; 非等当量交换和非电性吸附受制于固相的表面性质、离子对的相对交换能力和离子的加入量; 对非电性吸附的有关参数 k 、 K 、 $1/n$ 、 r 和 ΔF 进行了表述; 根据铝离子交换锰离子的 ΔF , 从热力学论证了红壤对铝离子的吸附是自发和不可逆的并趋向稳态的自然过程。

关键词 非等当量交换; 非电性吸附; 水解性质; 热力学; 自发过程

中图分类号 S153.3 文献标识码 A

前文^[1,2]报道了红壤中铝、锰离子分别与钙或钾离子反应的非等当量交换和非电性吸附, 并指出这种特殊现象是由于铝、锰离子的水解作用所引起, 与一般非水解性离子之间交换吸附的物理化学行为有异, 考虑到铝、锰离子都具强烈的水解性质^[3], 对其相互非等当量交换和非电性吸附又鲜有涉及, 应予必要关注。同时也注意到近期铝、锰研究较多偏重于形态区分, 转化和迁移及其与土壤酸化、植物生长和土壤发育的关系^[4-9]。因此, 本文拟就铝、锰离子之间的交换吸附进行探讨, 不仅有助于全面了解铝、锰离子的化学本性, 而且可深入揭示红壤中铝、锰离子共存情况下的交换吸附过程及其后果, 从而进一步说明红壤对其吸附的特征。这应对剖析和阐明多价离子的交换反应、土壤酸化的机理和养分离子的存失命运具有一定的参考价值。

1 材料和方法

将江西进贤第四纪红色粘土(下称红壤), 广东徐闻砖红壤和膨润土磨细, 用 $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ AlCl}_3$ 、 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ MnCl}_2$ 按前文所述处理, 制成铝质或锰质红壤、砖红壤和膨润土^[1,2]。

称取土样各 4 g, 膨润土 2 g, 以 1:25 土水比

别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, 次日在同温下振荡 2 h, 过滤, 吸取滤液进行测定, 用铝试剂比色法测铝, 用过碘酸钾法测锰^[10,11]。

2 结果与讨论

2.1 一般规律和非等当量交换

表 1 示砖红壤、红壤和膨润土中铝、锰离子之间的交换吸附。可以看出, 铝、锰离子对的交换吸附趋势与铝、钙(钾)或锰、钙(钾)离子对者同, 具有符合离子交换一般规律的一面, 即代入量和代出量随加入量的增加而递增, 代入量占加入量的百分数递减。例如铝质红壤中分别加入 5.25、21.0 和 84.0 cmol (1 000 g 土, 下同) 锰离子时, 其代入量分别为 0.49、1.69 和 5.42 cmol, 占加入量的 9.3%、8.1% 和 6.5%, 代出的铝离子相应为 0.18、0.33 和 0.64 cmol。锰质砖红壤中分别加入 6.45、25.8 和 103.2 cmol 铝离子时, 其代入量分别达 5.70、10.5 和 14.1 cmol, 占加入量的 88.4%、40.7% 和 13.7%, 代出的锰离子为 4.11、4.73 和 4.92 cmol。这也说明铝、锰离子对交换吸附能力的差异。表中结果还显示, 在不同固相体系中, 铝、锰离子的交换吸附能力又各有变化, 铝离子的代入量以在膨润土中者为最大, 高达加入量的 97.8%,

代出的锰离子为 23.3 cmol, 在砖红壤和红壤中铝离子的代入量则分别占加入量的 88.4% 和 72.7%, 锰离子的代出量为 4.11 和 3.99 cmol。当锰离子在膨润土中交换铝离子时, 其最大代入量为加入量的 61.1%, 代出的铝离子为 9.70 cmol, 在红壤和砖红壤

中分别为 18.9% 和 9.3%, 铝离子的代出量为 0.37 和 0.18 cmol。看来, 膨润土对铝、锰离子的大量吸附(代入量)应与其阳离子交换量大有关。因此, 铝、锰离子的吸附量及其吸附强度既决定于离子本性, 也受制于固相的表面性质^[1,2, 12~14]。

表 1 铝、锰离子在砖红壤、红壤和膨润土中的交换吸附

Table 1 Exchange-adsorption between aluminium and manganous ion in laterite, red soil and bentonite

土壤 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	非电性吸附量 Nonelectrical adsorption	代入量/代出量 Adsorbed/ Displaced
		离子 Ion	加入量 Added					
				$(1/z \text{ cmol kg}^{-1})^1$		$(1/z \text{ cmol kg}^{-1})$		
砖红壤	铝	锰	5.25	0.49	9.3	0.18	0.31	2.72
Laterite	Al	Mn	21.0	1.69	8.1	0.33	1.36	5.12
			84.0	5.42	6.5	0.64	4.78	8.47
	Mn	Al	6.45	5.70	88.4	4.11	1.59	1.39
			25.8	10.5	40.7	4.73	5.77	2.22
			103.2	14.1	13.7	4.92	9.18	2.87
红壤	铝	锰	5.25	0.99	18.9	0.37	0.62	2.68
			21.0	2.63	12.5	1.06	1.57	2.63
	Mn	Al	84.0	6.35	7.6	1.52	4.83	4.18
			6.45	4.69	72.7	3.99	0.70	1.18
			25.8	6.23	24.1	4.17	2.06	1.49
			103.2	9.04	8.8	4.18	4.86	2.16
膨润土	铝	锰	22.9	14.0	61.1	9.70	4.30	1.44
			91.8	35.4	38.7	21.2	14.2	1.67
	Mn	Al	36.7	55.8	15.2	32.3	23.5	1.73
			27.9	27.3	97.8	23.3	4.0	1.17
			112	50.7	45.2	42.6	8.10	1.49
			446	—	—	46.6	—	—

1) z 为离子价数 z ionic valence number

从表 1 还可看出, 在加入离子的数量级之间成 1: 4: 16 整数比, 而在其代入量或代出量的数量级之间都不表现相应的比例关系, 且相差甚多。在锰离子+ 铝—砖红壤(锰离子加入铝质砖红壤, 下同)平衡体系中, 代入量之间的比例为 1: 3.45: 11.1, 代出量之间的比例为 1: 1.83: 3.56。对于铝离子+ 锰—砖红壤平衡体系, 代入量之间的比例为 1: 1.84: 2.47, 代出量之间的比例为 1: 1.15: 1.20。由此又一次看出, 铝、锰离子参与的交换反应并非单一的阳离子电性吸附, 还可能涉及专性吸附和物理吸附, 而铝离子及其水解产物的巨大交换吸附能是使离子代

入量或代出量的数量级之间的比例关系偏离倍比定律的主要原因^[1, 2, 12, 13]。

铝、锰离子因其水解性质而导致的非等当量交换也十分明显, 其代入量和代出量的摩尔比远大于 1.00, 且可因离子量和固相的不同而异。在锰离子+ 铝—砖红壤平衡体系中, 比值随加入量的增加而增大(其中不排除较高浓度时分子吸附的可能贡献), 变动范围在 2.72~ 8.47, 红壤者 2.68~ 4.18, 膨润土者 1.44~ 1.73, 而树脂者 1.00 左右(结果未列), 从而认为, 不同氧化铁含量的固相表面可不同程度地影响铝、锰离子的非等当量交换^[1,2]。对于

铝离子+ 锰一固相平衡体系, 比值的变动范围较窄, 砖红壤者 1.39~ 2.87, 红壤者 1.18~ 2.16, 膨润土者 1.17~ 1.49, 这是因为, 铝离子可以代换出大量的锰离子而使比值变小。综上所述, 表征铝、锰离子交换的非等当量性(代入量与代出量之比) 不仅与固相表面有关, 而且决定于离子对之间的相对交换能(或吸附能) 和离子的加入量^[1, 2, 12, 13]。

2.2 非电性吸附

以下就铝、锰离子对非电性吸附的有关参数 k 、 K 、 $1/n$ 、 r 和 ΔF 给予说明。

2.2.1 k 用 Gapon 公式计算了铝、锰离子对非等当量交换的平衡常数 k ^[13]。由表 2 可见, k 可因固相的不同而异, 在锰离子+ 铝一砖红壤、红壤和膨润土平衡体系中, k 均值分别为 0.12、0.21 和 0.53, 而铝离子在这三种锰一固体中的 k 均值则为 2.05、1.10 和 1.57, 远大于前者, 从 Gapon 公式计算分析,

这是由于大量铝离子被吸附和大量锰离子同时被代出所致。联系前文^[2], 锰离子在三种固相中交换铝离子的 k 均值与钙离子在相同固相中交换铝离子的 0.11、0.21 和 0.53 颇为一致, 却远大于钾离子在该固相的 0.03、0.06 和 0.19^[2]。再次证明锰离子的交换吸附能力与钙离子者接近而较钾离子者大得多。 k 也受离子浓度(加入量) 的影响, 与浓度成反相关。由此看来, 对于铝、锰离子对平衡体系, 也不可能获得稳定的平衡常数 k 。

2.2.2 r 、 K 和 $1/n$ 用 Freundlich 方程对数式处理铝、锰离子对非电性吸附量与平衡溶液浓度(将加入量换算成相应的浓度) 之间的关系, 在一定浓度范围内用最小二乘法计算 K 、 $1/n$ 和 r ^[13, 14], 表 3 为这方面的结果。可以看出, 在三种固相平衡体系中, 铝、锰离子对非电性吸附量与平衡溶液浓度的相关性较为良好, 相关系数多在 0.96 以上。

表 2 铝、锰离子之间交换吸附的平衡常数¹⁾

Table 2 Equilibrium constants of exchange-adsorption between aluminium and manganese in

土壤 Soil	饱和离子 Saturation ion	电解质 Electrolyte	浓度 Concentration (mol L ⁻¹)	代入量 Adsorbed (1/z cmol kg ⁻¹) ²⁾	代出量 Displaced (1/z cmol kg ⁻¹)	平衡常数 平均值 Average of equilibrium constants
砖红壤 Laterite	铝 Al	氯化锰 MnCl ₂	0.004~ 0.064	0.49~ 5.42	0.18~ 0.64	0.12
	锰 Mn	氯化铝 AlCl ₃	0.004~ 0.064	5.70~ 14.1	4.11~ 4.92	2.05
红壤 Red soil	铝 Al	氯化锰 MnCl ₂	0.004~ 0.064	0.99~ 6.35	0.37~ 1.52	0.21
	锰 Mn	氯化铝 AlCl ₃	0.004~ 0.064	4.69~ 9.04	3.99~ 4.18	1.10
膨润土 Bentonite	铝 Al	氯化锰 MnCl ₂	0.018~ 0.272	14.0~ 55.8	9.70~ 32.3	0.53
	锰 Mn	氯化铝 AlCl ₃	0.018~ 0.272	27.3~ 89.5	23.3~ 45.6	1.57

1) 平衡溶液浓度除个别者外, 其离子强度均小于 0.005, 可不进行浓度矫正 Concentration of equilibrium solution with ionic strength lower than 0.005 (except individual) may not be corrected; 砖红壤和红壤的平衡溶液浓度分别为 0.004、0.008、0.016、0.032 和 0.064 mol L⁻¹ Concentration of equilibrium solution for laterite and red soil is 0.004, 0.008, 0.016, 0.032 and 0.064 mol L⁻¹ respectively; 膨润土的平衡溶液浓度分别为 0.018、0.034、0.068、0.136 和 0.272 mol L⁻¹ Concentration of equilibrium solution for bentonite is 0.018, 0.034, 0.068, 0.136 and 0.272 mol L⁻¹ respectively; 2) z 为离子价数 z ionic valence number

在锰离子交换铝离子的砖红壤、红壤和膨润土体系中, K 值分别为 0.07、0.21 和 2.97, 而当铝离子交换锰离子时, 则为 2.04、0.74 和 3.78, 说明三种固相对铝

离子的吸附强度(束缚力) 较对锰离子者为大, 其中以膨润土体系者为最, 此与前文结果一致^[2]。

$1/n$ 可作为吸附性离子被交换难易的指标, 值

越大,表示固相对离子的束缚力越弱。从表 3 看出,在砖红壤和红壤体系中,锰离子交换铝离子的 $1/n$ 值分别为 0.98 和 0.71,铝离子交换锰离子的 $1/n$ 值则分别为 0.34 和 0.44,表明砖红壤和红壤对铝离子的束缚力更强。在膨润土体系中两种离子的 $1/n$ 值差异较小,这应与不同固相的表面性质有关。

2.2.3 ΔF 表 4 示铝、锰离子交换吸附的标准自由能变化。铝、锰离子交换吸附所引起的标准自由能变化以在砖红壤者为最大,依次为红壤和膨润土者,与钙或钾离子在上述铝质固相中者的顺序一致^[2],值得注意的是,锰离子交换铝离子的标准自由能变化与钙离子交换铝离子者相近。例如,前者在砖红壤中为 $5\ 440\ \text{J mol}^{-1}$,后者则为 $5\ 110\ \text{J mol}^{-1}$,但低于钾离子交换铝离子的 $8\ 840\ \text{J mol}^{-1}$,意即锰离子对铝离子的交换反应较钾离子者易于进行^[2,13]。当铝离子交换锰离子时,标准自由能变化出现负值,根据热力学原理,负值表明反应能自发进行并趋向更为安定的状态,负值越大,反应的自发程度和达到稳态的趋向越大^[2,13]。对于砖红壤、红壤和膨润土体系,铝离子交换锰离子的标准自由能变化分别为 $-2\ 210$ 、 -680

和 $-650\ \text{J mol}^{-1}$,与锰离子交换铝离子者相去甚远,证明反应是不可逆的。据此,从热力学解释了红壤中铝离子在与其它金属离子竞争吸附时优先占据交换位的物理化学行为,同时论证了红壤对铝离子

表 3 铝、锰离子非电性吸附的 Freundlich 方程 K 、 $1/n$ 和 r
Table 3 K , $1/n$ and r of nonelectrical adsorption for aluminium, manganous ion in Freundlich equation

土壤 Soil	饱和离子 Saturation ion	电解质 Electrolyte	K	$1/n$	r (s= 5)
砖红壤 Laterite	铝 Al	氯化锰 MnCl ₂	0.07	0.98	0.99
	锰 Mn	氯化铝 AlCl ₃	2.04	0.34	0.98
红壤 Red soil	铝 Al	氯化锰 MnCl ₂	0.21	0.71	0.99
	锰 Mn	氯化铝 AlCl ₃	0.74	0.44	0.96
	铝 Al	氯化锰 MnCl ₂	2.97	0.37	0.77
膨润土 Bentonite	铝 Al	氯化锰 MnCl ₂	3.78	0.35	0.85
	锰 Mn	氯化铝 AlCl ₃			
	铝 Al	氯化锰 MnCl ₂			

表 4 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 between aluminium and manganous ion

土壤 Soil	饱和离子 Saturation Ion	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
砖红壤 Laterite	铝 Al	氯化锰 MnCl ₂	0.004	0.100	5 710	5 440
	锰 Mn	氯化铝 AlCl ₃	0.008	0.110	5 470	
红壤 Red soil	铝 Al	氯化锰 MnCl ₂	0.016	0.126	5 140	- 2 210
	锰 Mn	氯化铝 AlCl ₃	0.003	3.35	- 3 040	
	铝 Al	氯化锰 MnCl ₂	0.005	2.28	- 2 040	
	锰 Mn	氯化铝 AlCl ₃	0.010	1.87	- 1 550	
	铝 Al	氯化锰 MnCl ₂	0.004	0.193	4 070	
	锰 Mn	氯化铝 AlCl ₃	0.008	0.205	3 930	
膨润土 Bentonite	铝 Al	氯化锰 MnCl ₂	0.016	0.221	3 740	- 680
	锰 Mn	氯化铝 AlCl ₃	0.003	1.87	- 1 550	
	铝 Al	氯化锰 MnCl ₂	0.005	1.32	- 690	
	锰 Mn	氯化铝 AlCl ₃	0.010	0.965	200	
	铝 Al	氯化锰 MnCl ₂	0.018	0.691	920	
	锰 Mn	氯化铝 AlCl ₃	0.034	0.547	1 500	
膨润土 Bentonite	铝 Al	氯化锰 MnCl ₂	0.068	0.434	2 070	- 650
	锰 Mn	氯化铝 AlCl ₃	0.020	1.59	- 1 100	
	铝 Al	氯化锰 MnCl ₂	0.040	1.14	- 320	
	锰 Mn	氯化铝 AlCl ₃	0.080	1.25	- 550	

吸附是自发进行和不可逆的并趋向稳态的自然过程。

3 结 论

铝、锰离子对交换吸附既遵守离子交换的一般规律,又表现了代入量大于代出量的非等当量交换。

固相的表面性质,离子对的相对交换吸附能力和离子的加入量影响非等当量交换及其非电性吸附量。

铝、锰离子对平衡体系的 k 不是稳定值且远大于钾离子交换铝离子者。

铝、锰离子的非电性吸附量与平衡溶液浓度之间的相关性良好。固相对铝离子的吸附能力较对锰离子者为大, K 值较大,膨润土中出现最大的 K 值。砖红壤和红壤对铝离子的束缚力大于对锰离子者, $1/n$ 值较小。

铝、锰离子对交换吸附的 ΔF 出现负值,从标准自由能变化说明了红壤中铝离子在同其它金属离子竞争吸附时优先占据交换位的物理化学行为,同时也论证了红壤吸附铝离子在热力学上是自发进行和不可逆的并趋向稳态的自然过程。

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,一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 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): 560~ 566. Ding C P, Pan Y H. Exchange-adsorption characteristics of aluminium and manganous ions by red soils I. Nonequivalent exchange of aluminium and manganous ions (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2002, 39(4): 560~ 566
- [2] 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): 562~ 566. Ding C P, Pan Y H. Exchange-adsorption characteristics of aluminium and manganous ions by red soils II. Nonelectrical adsorption of aluminium and manganous ions (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(4): 562~ 566
- [3] 于天仁主编. 土壤化学原理. 北京: 科学出版社, 1987. 334~ 337. Yu T R. ed. Principles of Soil Chemistry (In Chinese). Beijing: Science Press, 1987. 334~ 337
- [4] 邵宗臣,何群,王维君. 红壤中铝的形态. 土壤学报, 1998, 35(1): 38~ 48. Shao Z C, He Q, Wang W J. Forms of aluminium in red soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1998, 35(1): 38~ 48
- [5] 徐仁扣,季国亮. pH 对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响. 土壤学报, 1998, 35(2): 162~ 171. Xu R K, Ji G L. Influence of pH on dissolution of aluminium in acid soils and distribution of aluminium ion species (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1998, 35(2): 162~ 171
- [6] 汪金舫,朱其清,马义兵,等. 锰饱和沸石肥料对石灰性土壤中锰的化学形态及燕麦生长的影响. 土壤学报, 2002, 39(1): 140~ 143. Wang J F, Zhu Q Q, Ma Y B, et al. Effect of manganese saturated zeolite fertilizer on chemical form of manganese and growth of oat in calcareous soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2002, 39(1): 140~ 143
- [7] 刘铮. 水稻土中的微量元素. 见: 李庆远主编. 中国水稻土. 北京: 科学出版社, 1992. 391~ 410. Liu Z. Microelements in paddy soils. In: Li Q K. ed. Paddy Soils of China (In Chinese). Beijing: Science Press, 1992. 391~ 410
- [8] 丁昌璞. 水稻土中还原性物质的物理化学. 见: 李庆远主编. 中国水稻土. 北京: 科学出版社, 1992. 225~ 248. Ding C P. Physical chemistry of reducing substances in paddy soils. In: Li Q K. ed. Paddy Soils of China (In Chinese). Beijing: Science Press, 1992. 225~ 248
- [9] Pan S Z, Sun H Y, Xu R K, et al. Transformation of iron and manganese in variable charge soils caused by submergence. Pedosphere, 1994, 4: 217~ 224
- [10] Chenery E M. Thioglycolli acid as an inhibitor for iron in the colorimetric determination of aluminium by means of "aluminon". Analyst, 1948, 73: 501~ 502
- [11] 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. 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
- [12] 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. 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
- [13] 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
- [14] 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. Chen J F, Chiang P X. Adsorption characteristics of ammonium ion by some paddy soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1963, 11(2): 171~ 184

**EXCHANGE ADSORPTION CHARACTERISTICS OF ALUMINIUM
AND MANGANOUS IONS BY RED SOILS**
III EXCHANGE ADSORPTION BETWEEN ALUMINIUM AND MANGANOUS ION

Ding Changpu Pan Yinghua

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

Abstract The results on exchange-adsorption between aluminium and manganous ion in red soils were shown: These two ions expressed both chemical behaviours according to the universal rules of ion exchange and quite distinct characteristics of nonequivalent exchange. Nonequivalent exchange and its nonelectrical adsorption between aluminium and manganous ion resulted from their hydrolysis nature, which were influenced by property of solid surface, relative exchange power of ion pair and ion amount added. The parameters concerned k , r , $1/n$, K and ΔF were also explained. In view of ΔF , the processes which were spontaneous and irreversible towards stable state for exchange of manganous ion by aluminium and adsorption of aluminium by red soil were demonstrated in thermodynamics.

Key words Nonequivalent exchange; Nonelectrical adsorption; Hydrolysis nature; Thermodynamics; Spontaneous process