

红壤交换性碱和交换性酸的研究*

I. 与中性盐(Na_2SO_4 , NaClO_4 和 KClO_4)的关系

章钢娅 张效年

(中国科学院南京土壤研究所 210008)

摘要 用自动控制 pH 的装置定量研究了两种红壤类土壤胶体在三种中性盐溶液中的交换性碱和交换性酸的变化。发现在 Na_2SO_4 溶液中在 pH 低时出现交换性碱, pH 高时出现交换性酸。砖红壤胶体的交换性碱比红壤胶体的大, 并且在 pH5.6 附近还出现不受 Na_2SO_4 浓度影响的交换中性点。 NaClO_4 和 KClO_4 溶液中, 在测定 pH 范围内只出现交换性酸, 红壤胶体的数量比砖红壤胶体的大。同一土壤胶体在 KClO_4 中的数量比 NaClO_4 中的多。二者都有一峰值, 对于砖红壤胶体前者在 pH4.3, 后者在 pH5.8。提出了测定 SO_4^{2-} —交换性碱的方法。

关键词 交换性碱, 交换性酸, 交换中性点, 中性盐影响, 红壤

中图分类号 S153.3

红壤是热带、亚热带地区的代表性土壤, 属可变电荷土壤。其胶体电荷的特点是同时带有正电荷和负电荷^[1], 因而可以同时吸附阴离子和阳离子^[2]。作为强烈风化淋溶的酸性土壤, 其吸附的离子主要是 H^+ 、 Al^{3+} 离子和 OH^- 离子。当将一种中性盐溶液加到红壤悬液中时, 土壤胶体固—液界面双电层中的 H^+ 、 Al^{3+} 离子被中性盐阳离子置换进入溶液产生交换性酸, 双电层中的 OH^- 离子被中性盐阴离子置换进入溶液产生交换性碱。两种交换反应是同时发生的。不同的阳离子置换 H^+ 、 Al^{3+} 离子的能力不同, 不同的阴离子置换 OH^- 的能力也不同, 所以, 不同中性盐的阴、阳离子的相对置换能力也不同。一种中性盐的阴离子置换的 OH^- 离子量大于阳离子置换 H^+ 的量时, 则表现出交换性碱, 反之则出现交换性酸。

30 年代初, Mattson 从胶体化学的观点出发, 认为土壤胶体是由不同比例的酸基胶体和碱基胶体组成的物质, 前者指氧化硅, 后者主要是指氧化铁、铝^[3,4]。由此, 提出了交换性酸和交换性碱的概念, 并用 ΔpH 值的正、负和大小为指标, 作了许多理论上的预测^[5]。但在以后的几十年中, 由于土壤晶质粘土矿物学的兴起, 这一概念完全被忽视了。近年来, 随着对铁、铝氧化物和可变电荷土壤表面化学性质研究的深入, 特别是有关阴离子配位交换理论的确立^[6~8], 使人们对土壤交换性碱和交换性酸有了新的认识, 对红壤同时具有交换性碱和交换性酸的这种两性特征重新加以关注^[9~11]。

在 60 年代, 作者就曾研究过中性盐种类与 pH 的关系, 发现砖红壤和红壤在 Na_2SO_4 溶

* 国家自然科学基金(49831005)和中国科学院重点项目(KZ952-J1-204)资助

收稿日期: 1999-03-08; 收到修改稿日期: 1999-12-15

液中 pH 值升高, 在 BaCl_2 溶液中 pH 值降低, 表明前者有交换性碱出现, 后者有交换性酸出现。1990 年提出了一个根据土壤在几种中性盐溶液中 pH 值的变化, 通过换算成 H^+ 或 OH^- 离子数量来估量交换性酸或交换性碱的方法, 并区分为 Na^+ —交换性酸和 Ba^{2+} —交换性酸, 以及 SO_4^{2-} —交换性碱和 F^- —交换性碱^[9]。用 H^+ 和 OH^- 离子的数量表示交换性酸、碱比用 ΔpH 值表示更为合理。但由 pH 值的变化换算而得的交换性酸、碱的数量, 对不同的土壤由于其土壤 pH 的不同, 相互间不能作严格的比较。

本工作是用能控制 pH 恒定的自动滴定装置, 直接定量地测定交换性碱和交换性酸的数量。我们研究了国内两种代表性红壤胶体在三种中性盐溶液中的交换性碱和交换性酸的变化, 以进一步揭示红壤的两性性质的机理。

1 材料和方法

1.1 样品

砖红壤土样采自广东徐闻, 红壤土样采自江西进贤。详见文献 [1, 2, 12]。

(1) 砖红壤胶体 ($< 1\mu\text{m}$) 用底土制取, 电析成 H^+ 、 Al^{3+} 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 $159\text{g}/\text{kg}$ 。

(2) 红壤胶体 ($< 1\mu\text{m}$)。用底土制取, 电析成 H^+ 、 Al^{3+} 质。该胶体的主要粘土矿物为高岭石和水化云母, 游离氧化铁含量为 $91\text{g}/\text{kg}$ 。

1.2 方法

取 2g 胶体加 20ml 水 (或溶液), 用 HClO_4 或 NaOH 多次调土壤悬液至所需 pH, 保持二日内不变。加入一定量的研究用中性盐后立即用控制 pH 的自动滴定装置^[11], 用 HClO_4 (如果 pH 升高) 或 NaOH (如果 pH 降低) 滴定至十分钟以上 pH 不变为止。所用的酸量即为交换性碱, 所用的碱量即为交换性酸。

2 结果与讨论

2.1 与 Na_2SO_4 的关系

有关土壤对阴离子吸附的研究表明, 作为二价的硫酸根离子比一价的 ClO_4^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 离子吸附能力强, 它除了有电性吸附外还存在配位体交换作用^[6~8], 因此, 它置换土壤胶体表面双电层中的 OH^- 离子的能力应较强。 Na^+ 离子在土壤交换反应中是一个交换能力较弱的离子, 因此, 具有两性性质的土壤胶体在 Na_2SO_4 溶液中应出现交换性碱。但仍和 Na_2SO_4 的浓度与介质的 pH 有关, 在一定的 pH 及浓度条件下也能出现交换性酸。

2.1.1 浓度的影响 图 1 显示砖红壤和红壤胶体在 Na_2SO_4 加入量不同的溶液中释放的 OH^- 数量。可看出, 砖红壤胶体的交换性碱随 Na_2SO_4 加入量的增大呈直线增加 (图 1a)。红壤胶体的交换性碱也是随加入量的增大而增加, 但在 Na_2SO_4 加入量小于 $300\text{mmol}/\text{kg}$ 范围内增幅较大, 直线斜率较陡, 而大于 $300\text{mmol}/\text{kg}$ 后, 增幅变小 (图 1b)。由于砖红壤胶体含有更多的铁、铝氧化物, 带有较多的正电荷, 吸附着较多的 OH^- 离子, 其交换性碱的数量比红壤胶体者大得多。在 pH 较高时, 两种胶体都出现交换性酸。交换性酸与 Na_2SO_4 加入量的关系, 与前述的交换性碱的关系相同。但砖红壤胶体的交换性酸的数量

较红壤胶体者少。

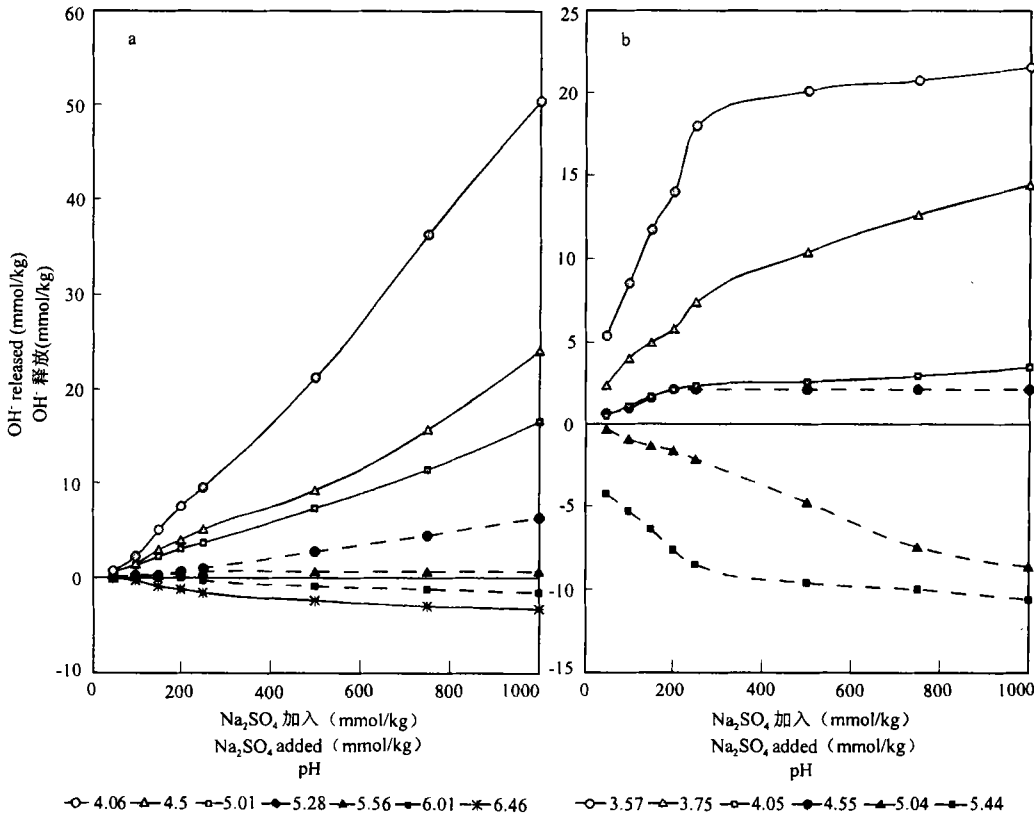


图 1 Na₂SO₄加入量与砖红壤胶体(a)和红壤胶体(b)的交换性碱的关系
 Fig.1 Relationship between the addition of Na₂SO₄ and exchange alkalinity of latosol (a) and red soil colloid (b)

2.1.2 pH 的影响 pH 对土壤胶体表面性质影响很大,对交换性酸、碱也应有很大影响。图 2 显示,砖红壤和红壤胶体的交换性碱和交换性酸与 pH 的关系。可看出,二胶体皆是在 pH 低时,出现交换性碱,砖红壤者大于红壤者。在 pH 高时皆出现交换性酸,红壤者大于砖红壤者。随 pH 的升高,交换性碱则减少,交换性酸则增加。砖红壤胶体在 pH5.6 附近出现一个中性点。在此点,既不出现交换性碱也不出现交换性酸,而且不受 Na₂SO₄加入量的影响。此点 pH 可称为砖红壤胶体的交换中性点(对 Na₂SO₄)。而红壤胶体未出现这种不随 Na₂SO₄浓度而变的交换中性点。红壤胶体与砖红壤胶体的这种差异与红壤胶体含氧化铁、铝较少,而且含有一定量的具有永久负电荷的 2:1 型粘土矿物有关^[1,2]。

2.2 与 NaClO₄的关系

Na⁺ 离子在土壤阳离子交换反应中是一个交换能力较弱的离子。ClO₄⁻ 离子在阴离子中公认交换能力最弱的离子^[13]。红壤类土壤胶体虽然具有两性性质,但大多数红壤的表面负电荷比正电荷多得多。红壤在 NaClO₄溶液中应该出现交换性酸。这可从过去的结果,铁质砖红壤在 NaClO₄溶液中 pH 明显降低证实^[14]。

2.2.1 浓度的影响 图 3 显示了砖红壤和红壤胶体在 NaClO₄加入量不同的溶液中交换

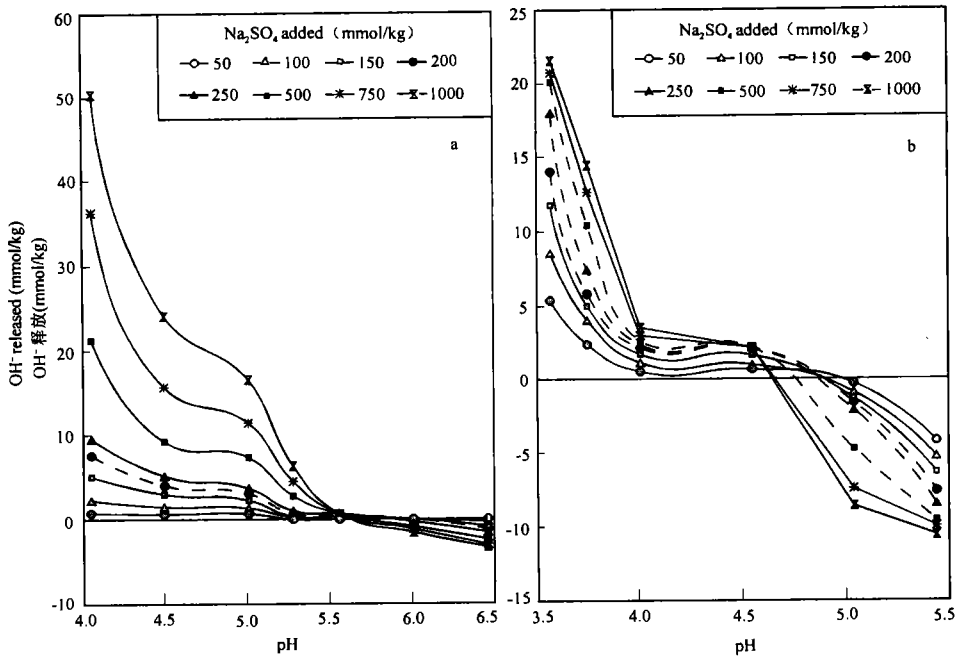


图2 pH对砖壤胶体(a)和红壤胶体(b)的交换性碱的影响(加入Na₂SO₄)

Fig.2 Effect of pH on the exchange alkalinity of latosol colloid (a) and red soil colloid (b) (Na₂SO₄ added)

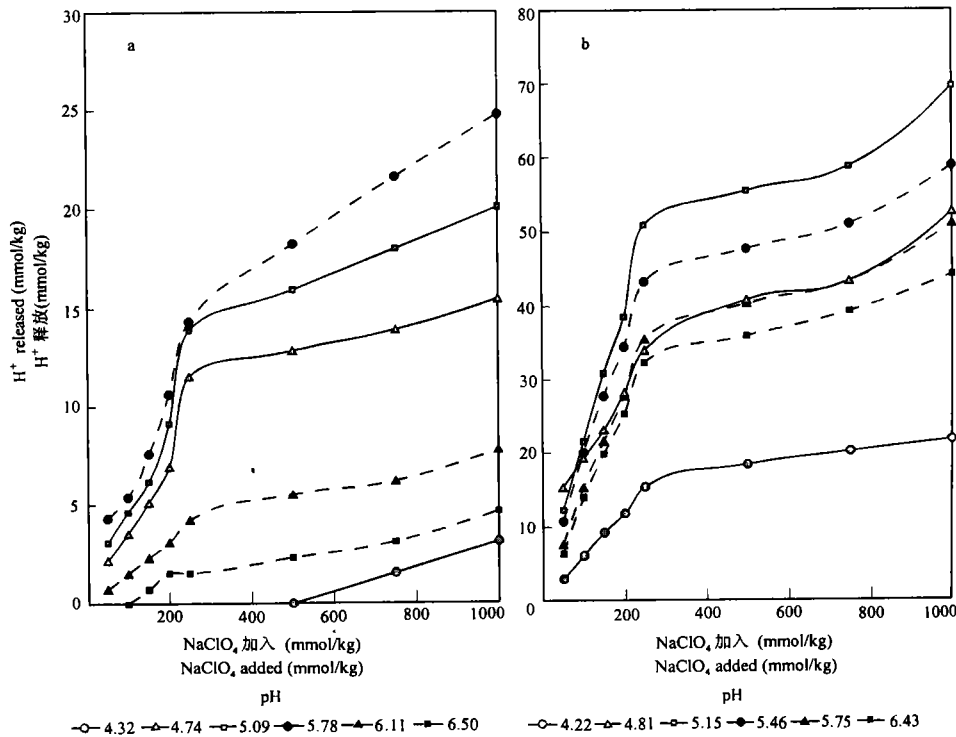


图3 NaClO₄加入量与砖壤胶体(a)和红壤胶体(b)的交换性酸的关系

Fig.3 Relationship between the addition of NaClO₄ and exchange acidity of latosol (a) and red soil colloid (b)

性酸的变化。可看出,随 NaClO_4 加入量的增加,胶体的交换性酸增大,在 NaClO_4 加入量小于 300mmol/kg 内交换性酸增加迅速,加入量在 300mmol/kg 以上,则增加缓慢。砖红壤胶体的交换性酸数量较红壤胶体的显著为少,并且在 pH 较低或较高时,只有当 NaClO_4 加入量达到某浓度时才出现交换性酸。例如在 pH4.32 时, NaClO_4 加入量需达到 500mmol/kg 以上才出现交换性酸(图 3a)。这种差异是由于二种土壤胶体的表面电荷有所不同引起的^[1, 10, 15]。

2.2.2 pH 的影响 从图 4 可看出, pH 对砖红壤和红壤胶体在 NaClO_4 溶液中的交换性酸影响很大。在 pH4.2 到 6.5 测定范围内交换性酸出现一峰值。砖红壤胶体在 pH5.8 附近,红壤胶体在 pH5.2 附近。砖红壤胶体的交换性酸远比红壤胶体者为少。并且在 pH4.3 和 pH6.0 以上,不同浓度 NaClO_4 中交换性酸量的差异显著变小,曲线是收敛状的(图 4a)。这与砖红壤胶体带有较多的正电荷有关^[1, 15]。

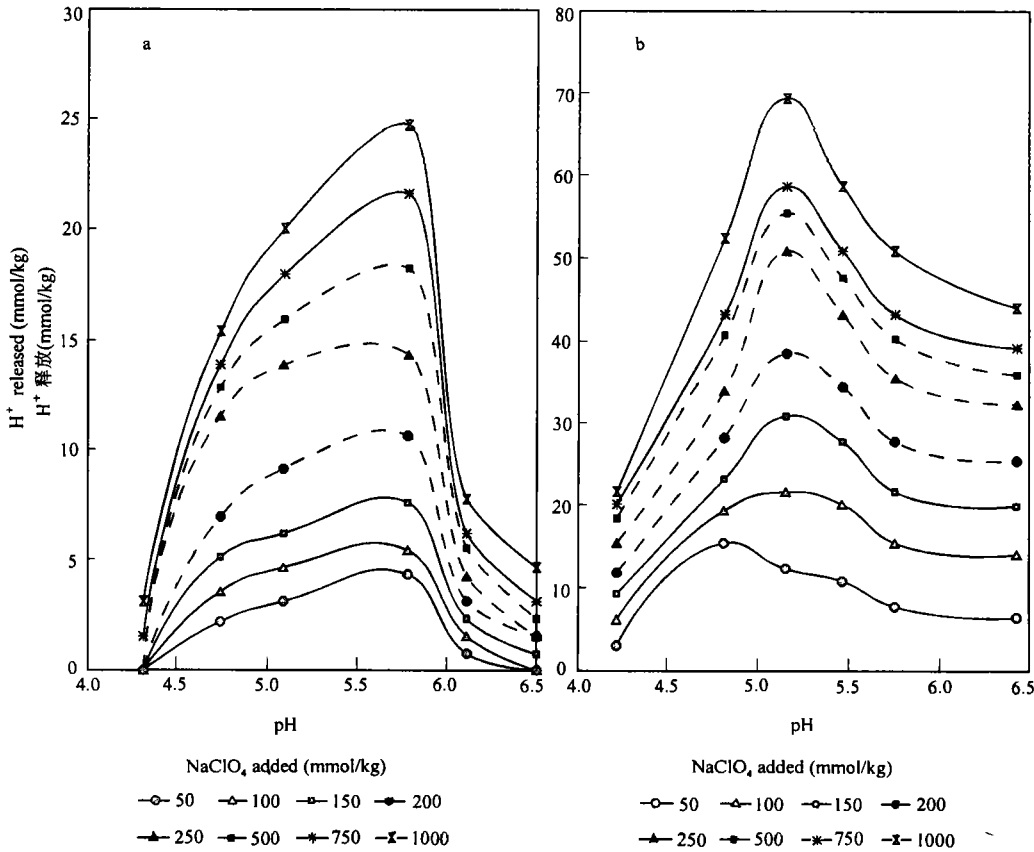


图 4 pH 对砖红壤胶体 (a) 和红壤胶体 (b) 的交换性酸的影响 (加入 NaClO_4)

Fig.4 Effect of pH on the exchange acidity of latosol colloid (a) and red soil colloid (b) (NaClO_4 added)

2.3 与 KClO_4 的关系

2.3.1 浓度的影响 与 NaClO_4 相比较, KClO_4 中的 K^+ 离子比 Na^+ 离子的交换能力强, 应该置换出更多的交换性酸。从图 5 看出, 两个胶体标本的交换性酸量随 KClO_4 加入量的

增加迅速增大。加入量增大到 60mmol/ kg 左右时砖红壤胶体的交换性酸数量大多已达到最大值,而红壤胶体则仍缓慢增加。红壤胶体的交换性酸远大于砖红壤胶体者。

将 $KClO_4$ 与前一节的 $NaClO_4$ 比较,同一土壤胶体, $KClO_4$ 置换的交换性酸远远大于 $NaClO_4$ 置换的量(图 5 和图 3)。从交换性酸的代出量与中性盐加入量曲线的变化看,交换性酸从急升转为缓升(或不变)的转折点, $NaClO_4$ 在 300mmol / kg 左右,而 $KClO_4$ 在 60mmol/ kg 左右。表明用 $KClO_4$ 置换胶体的交换性酸时,加入量达到约 60mmol/ kg 时,交换性酸的大部分(或全部)已被置换出来,而用 $NaClO_4$ 置换时则需约 300mmol/ kg 才能达到同样效果。这表明 K^+ 离子的交换能力比 Na^+ 离子强得多。

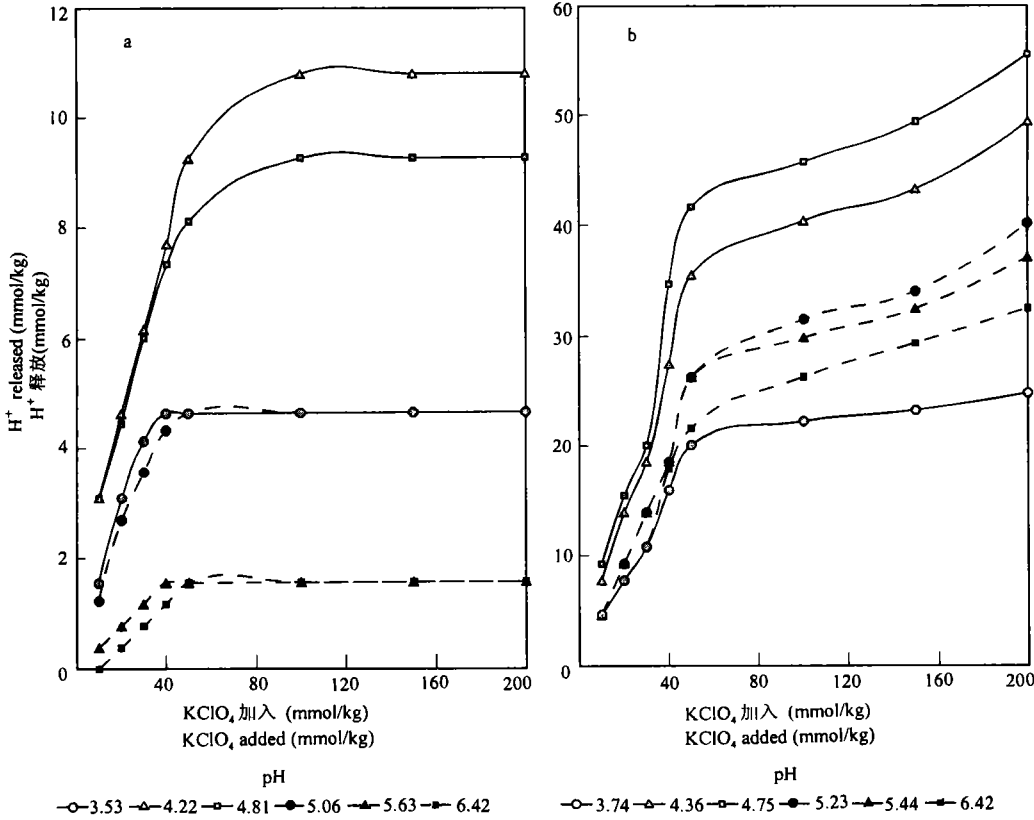


图 5 $KClO_4$ 加入量与砖红壤胶体 (a) 和红壤胶体 (b) 的交换性酸的关系
 Fig.5 Relationship between the addition of $KClO_4$ and exchange acidity of latosol (a) and red soil colloid (b)

2.3.2 pH 的影响 从图 6 看出, $KClO_4$ 置换的土壤胶体的交换性酸受 pH 影响甚大。在 pH3.5~6.5 范围内都出现峰值,但二曲线的形状大不相同。红壤胶体的曲线的峰值出现在 pH4.8 附近, 峰的两侧大体是对称的(图 6b)。砖红壤胶体的曲线的峰值较低, 出现在 pH4.3 左右, pH 升至接近 5.0 时曲线开始陡降, 至 pH5.5 后, 已接近最低值。在 $KClO_4$ 加入量小于 100mmol/ kg 范围内, 交换性酸随加入量而增加, 大于 100mmol/ kg 后, 100、150 和

200mmol/kg 的各条曲线完全重合。表示交换性酸已不受加入量的影响(图 6a)。而红壤胶体的交换性酸在测定范围内(10~200mmol/kg)皆随加入量的增加而增加(图 6b)。这主要是因为后者具有的交换性酸远大于前者。

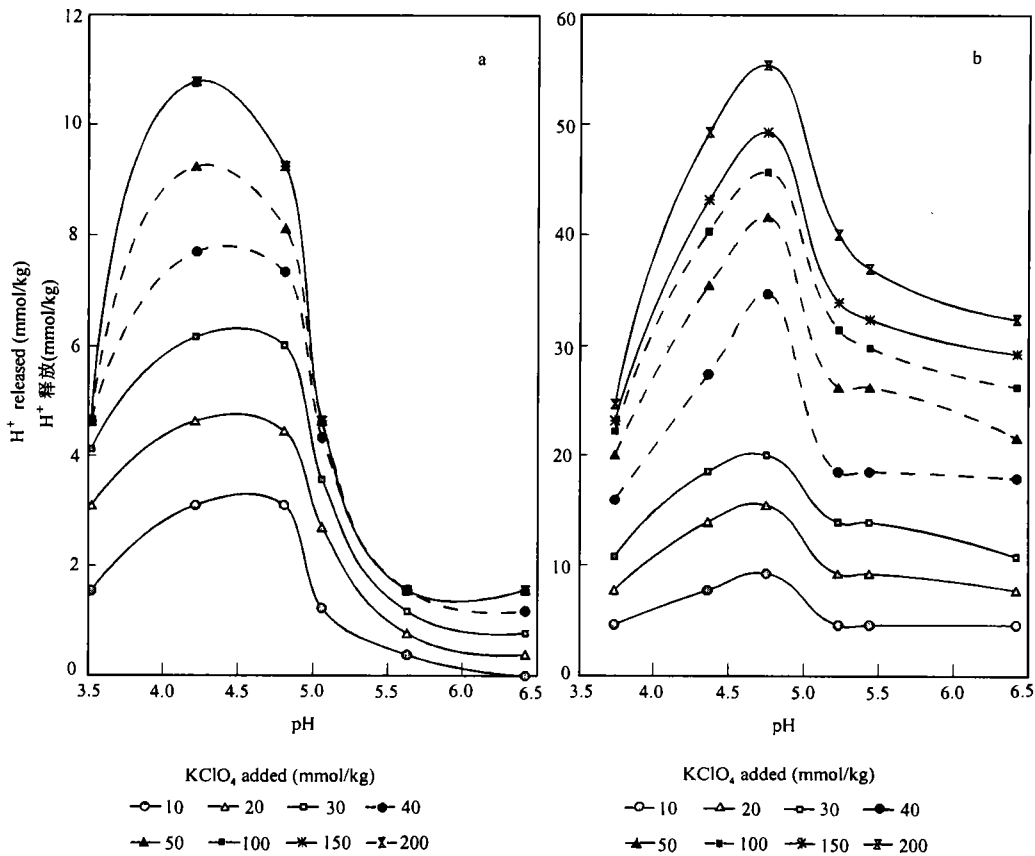


图 6 pH 对砖红壤胶体(a)和红壤胶体(b)的交换性酸的影响(加入 KClO₄)
Fig.6 Effect of pH on the exchange acidity of latosol colloid (a) and red soil colloid (b)
(KClO₄ added)

将 KClO₄ 与前面讨论过的 NaClO₄ 比较, 二者的差异在砖红壤胶体上表现特别明显。从图 4a 和图 6a 看出, KClO₄ 交换性酸的峰值在 pH4.3 附近, 但 NaClO₄ 交换性酸在此 pH 值却未表现出交换性酸, 而其峰值是在 pH5.8 左右。这表示在强酸性条件下 KClO₄ 的代换能力较强, NaClO₄ 的代换能力最弱, 而在弱酸性条件下 NaClO₄ 的代换能力较强, KClO₄ 的代换能力最弱。

2.4 SO₄²⁻—交换性碱

在 2.1 节中讨论的土壤的交换性碱是在 Na₂SO₄ 溶液中产生的交换性碱, 它是 SO₄²⁻ 代出的交换性碱与 Na⁺ 代出的交换性酸中和后的剩余值, 不是 SO₄²⁻ 代出的交换性碱的真实数量。能否设计一种方法, 将 Na⁺ 代出的交换性酸的影响尽可能消除呢? 我们分别测定了加入同量的 Na₂SO₄ 和 NaClO₄ 后砖红壤胶体在不同 pH 时的交换性碱和交换性酸,

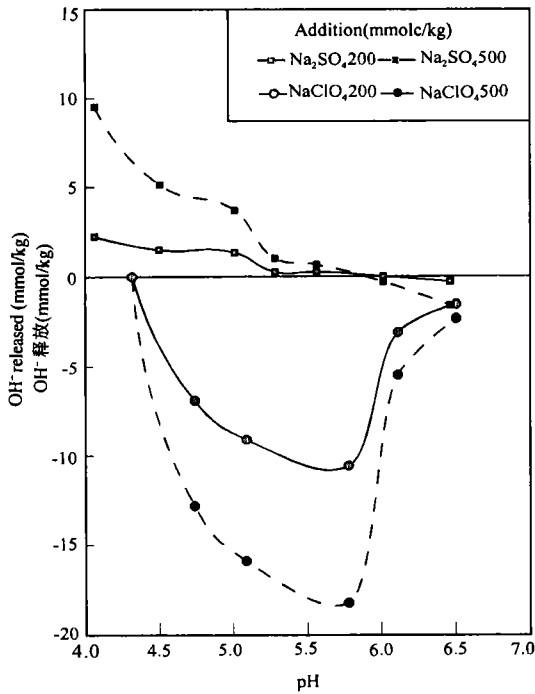


图7 砖红壤胶体在同量 (mmol/kg) NaClO₄ 或 Na₂SO₄ 溶液中的交换性酸和交换性碱与 pH 的关系

Fig.7 Relationship between pH and exchange acidity and exchange alkalinity for latosol colloid in the same amount (mmol/kg) of NaClO₄ or Na₂SO₄ solution

结果示于图7。从图可看出,在NaClO₄溶液中出现交换性酸,这是因为Na⁺离子代出的H⁺、Al³⁺离子比ClO₄⁻离子代出的OH⁻离子多。一般认为,ClO₄⁻离子是阴离子中交换能力最弱的离子。如果将ClO₄⁻代出的OH⁻离子的数量设为零,则NaClO₄置换的交换性酸可视为Na⁺离子置换的交换性酸。这样,Na₂SO₄置换的OH⁻量与NaClO₄置换的H⁺、Al³⁺量之和,即Na₂SO₄曲线和NaClO₄曲线之间的距离所代表的数量,有可能接近SO₄²⁻代出的交换性碱的真实值。从图7可看出,pH5.78时,Na₂SO₄置换的交换性碱为零。但在加入量为200mmol/kg和500mmol/kg时,SO₄²⁻—交换性碱的“真实”值分别为10.6mmol/kg和18.2mmol/kg。从以上讨论可看出,虽然这一数值不是直接测出的SO₄²⁻交换性碱量,但它比Na₂SO₄代出的数量更接近真实值。

参 考 文 献

1. 张效年, 蒋能慧. 土壤电化学性质的研究 III. 红壤胶体的电荷特征. 土壤学报, 1964(2)12: 120~131
2. 张效年, 蒋能慧, 邵宗臣等. 土壤电化学性质的研究. VI. 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. Mattson S. The laws of soil colloidal behavior: V. Ion adsorption and exchange. Soil Sci., 1931, 31:311~331
4. Mattson S. The laws of soil colloidal behavior: VI. Amphoteric behavior. Soil Sci., 1932, 32: 343~365
5. 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
6. 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
7. 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
8. 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
9. 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
10. Zhang Xiao-nian, Zhang Gang-Ya. The amphoteric properties of red soils and their fertility significance. In "Proc. Intern. Symp. Manag. Devel. Red Soils Asia Pacific". Science Press. 1992. 55~60
11. Zhang Xiao-Nian, Zhang Gang-Ya. Study on exchangeable alkalinity of red soils. In "Proceeding of the

- Second Workshop on Material Cycling in Pedosphere". Nanjing University Press. 1994. 439~447
12. 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
 13. 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
 14. 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
 15. Yu T R, Zhang X N. Physico-chemical properties of red soils of China. In Proc. Intern. Symposium Red Soils. Science Press, Beijing, Elsevier, Amsterdam, 1986, 409~441

STUDY ON EXCHANGE ALKALINITY AND EXCHANGE ACIDITY IN THE RED SOILS

I. RELATION WITH NEUTRAL SALTS (Na_2SO_4 , NaClO_4 and KClO_4)

Zhang Gang-ya Zhang Xiao-nian

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

Summary

The changes of exchange alkalinity and exchange acidity in the two types of red soil with the presence of three neutral salt solutions was studied quantitatively by pH controlled automatically equipment. It was found that in the solution of Na_2SO_4 the exchange alkalinity appeared at low pH, while exchange acidity at high pH. The amount of exchange alkalinity of latosol is larger than that of red soil. The exchange neutrality point which was not influenced by the concentration of Na_2SO_4 was nearby pH4.6.

Only the exchange acidity appeared in the solutions of NaClO_4 and KClO_4 in the range of pH measured. The amount of exchange acidity was found more in the red soil than that in the latosol. For the same soil colloid the amount of exchange acidity in KClO_4 solution was greater than that in the NaClO_4 solution. The peak value of exchange acidity was shown at pH 4.3 in the solution of KClO_4 and at pH 5.8 in the solution of NaClO_4 for the latosol colloid.

A method of measuring the SO_4^{2-} -exchange alkalinity was constructed.

Key words Exchange acidity, Exchange alkalinity, Exchange neutrality point, Neutral salt effect, Red soil