

红壤中 SO_4^{2-} 解吸动力学研究*

章 钢 娅

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘 要 研究了四种红壤用硫酸盐溶液处理后 SO_4^{2-} 解吸动力学特点及 pH 和温度的影响。结果显示,其最大解吸量在 70%~94% 之间。解吸曲线的数据用 Elovich 方程和双常数方程可以很好的拟合。pH 升高时解吸量增加,解吸速度变慢。温度升高时解吸量增加,反应速度加快。根据 Arrhenius 公式估算出的活化能为 $23.35 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

关键词 红壤,可变电荷土壤,解吸动力学, SO_4^{2-} 解吸

中图分类号 S153.2

硫是一种生命元素,与动植物的生长发育有密切关系。 SO_4^{2-} 是土壤中硫的一种形态,是土壤圈中硫循环的一个重要环节。土壤中的 SO_4^{2-} 是以动态平衡形式分配在固相和液相之中,其分配比例受土壤固相表面性质和液相的多种条件的制约和影响。这些因素都应反映在该土壤对 SO_4^{2-} 的吸附和解吸的特点上。

我国长江以南分布着大面积的红壤,它属可变电荷土壤,其表面化学性质与寒温带的恒电荷土壤有许多不同之处,对 SO_4^{2-} 的吸附和解吸特点也应有所不同。我国长江以南是酸雨污染严重的地区,我国酸雨的特点是硫酸为主要化学成分,这些酸性物质进入土壤后的去向,以及土壤酸化后对土壤其他性质的影响等与红壤对 SO_4^{2-} 的吸附和解吸特点有密切关系。

有关红壤对 SO_4^{2-} 的吸附方面已做了不少工作,研究了影响吸附的因素,探讨了吸附的机理等^[1~6]。但对 SO_4^{2-} 的解吸却研究较少^[7~9],对 SO_4^{2-} 的解吸动力学的报道更少^[10,11]。依常理,土壤吸附 SO_4^{2-} 的机理不同,吸附后解吸的特点也应有所不同。本文研究了几种红壤类土壤用硫酸盐溶液处理后的解吸动力学特点及 pH、温度等因素的影响,以对红壤的表面化学性质、硫酸根离子的本性及其二者相互作用的机理有进一步的认识。

1 标本和方法

1.1 标本

1.1.1 氢、铝质的土壤标本 选用的四种土壤标本均采自底土,有机质含量极少,其基本性质列于表 1。土壤标本用电析法制成氢、铝质土壤备用。

* 国家自然科学基金(49831005)、中国科学院重点项目(KZ952-J₁-204)和南京土壤研究所土壤圈物质循环开放实验室资助

收稿日期:1999-09-25;收到修改稿日期:1999-11-22

表1 土壤标本的基本性质

Table 1 Basic properties of soil samples

| 土壤 Soil | 采集地点 Location | 母质 Parent maternal | pH (H ₂ O) | pH (KCl) | 游离Fe ₂ O ₃ Free Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹) | 主要粘土矿物 Main clay minerals |
|------------|------------------|--------------------------|--------------------------|-------------|--|------------------------------|
| 红壤 | 江西进贤 | 第四纪红色粘土 | 4.90 | 3.80 | 82 | 高岭石、水云母 |
| 铁质红壤 | 云南昆明 | 古风化壳 | 5.40 | 5.30 | 223 | 高岭石、三水铝石、氧化铁 |
| 砖红壤 | 巴西利亚 | 洪积物 | 5.45 | 5.75 | 77 | 高岭石 |
| 砖红壤 | 夏威夷 | - | 6.30 | 5.40 | 148 | 高岭石、氧化铁 |

1.1.2 硫酸盐处理的标本 将氢、铝质土壤以土液比 1:1 加入浓度为 0.06 mol L⁻¹ 的硫酸钠溶液, 浸泡 24 小时后在 60℃ 烘干, 磨细, 过 60 目筛。

1.2 方法

硫酸根解吸的动力学方法 在 1000 ml 的烧杯中, 加入 400 ml 的去离子水, 置于搅拌器上搅拌, 然后迅速加入 4.00 g 用硫酸盐处理的土壤样品, 并开始计时。将两层滤纸放入布氏漏斗中, 用数滴去离子水湿润, 使之紧贴漏斗壁。启动抽滤装置, 按照一定的时间间隔用半球形勺迅速移取 10 ml 左右的土壤悬液, 立刻倒入抽滤装置中的布氏漏斗。滤液由一支置于抽滤瓶内的 15 ml 试管收集, 抽滤一般可以在 10 sec 内完成, 有些分散度较高的悬液需要 20 sec 或更长的时间¹⁾。

2 结果和讨论

2.1 动力学方程的拟合

用四种预先用硫酸盐处理的土壤, 测定了其在水溶液中一小时内的硫酸根解吸随时间的变化。图 1 是土壤的硫酸根动态解吸曲线。可看出, 四条解吸曲线形状相同。解吸量在最初几分钟内增加很快, 约 15 分钟后增加缓慢, 30 分钟已达最大值。土壤的最大解吸量, 巴西砖红壤的最大, 达 94%。其他三种土壤的最大解吸量相近, 在 70%~75% 之间。这表明被吸附的硫酸盐在水溶液中约 30 分钟后大部分可重新进入溶液, 但有 10%~30% 仍被吸附在土粒表面。

用动力学方程对图 1 中的解吸曲线数据进行拟合, 发现用 Elovich 方程和双常数方程可以很好地拟合硫酸根在水中的解吸量与时间的关系, 其相关系数平均分别是 Elovich 方程为 $r = 0.9691$, 双常数方程为 $r = 0.9655$ 。

表 2 列出在四种土壤中 SO₄²⁻ 的解吸用 Elovich 方程拟合时所得的参数。该方程中的常数 b 是与吸附活化能有关的常数。在此可用来衡量硫酸根离子的解吸速率, 该值越大, 解吸速率越高。比较表 2 中的四种土壤的 b 值大小, 可看出四种土壤对硫酸根的解吸速率依次为江西红壤 < 夏威夷砖红壤 < 昆明铁质红壤 < 巴西砖红壤。

从已发表的有关结果看, 有人^[11]研究 Cecil 土壤对硫酸根的解吸动力学特性发现其数据符合 Elovich 方程, 用 0.2 mol L⁻¹ KCl 洗三次, 吸附量的 53% 可以被洗出。Curtin 和

1) 张福山. 氢离子在可变电荷土壤中的物理化学行为. 中国科学院南京土壤研究所博士论文, 1988

Syers 研究了两个热带土壤, 发现用 1 mol L^{-1} KCl 洗三次, 吸附的硫酸根可以完全回收^[6]。但对四个 Savanna 土壤的研究发现用 1 mol L^{-1} KCl 洗三次, 可提出吸附量的 58%~93%^[9]。Rajan 用 0.05 mol L^{-1} $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 提取 5 次, 硫酸根的解吸量随吸附量的增大而增加, 约在 40%~80% 之间^[8]。可看出硫酸根的解吸不仅与土壤性质有关, 提取剂的种类、浓度, 以及提取的方法和 时间等有密切的关系。

2.2 pH 的影响

pH 既影响硫酸根的吸附, 也影响硫酸根的解吸, 因为它明显地影响土壤的表面化学性质。图 2 为江西红壤在三种 pH 时的解吸量-时间曲线。由图可见, 解吸量随水溶液 pH 的增高而增大, 当 pH 值从

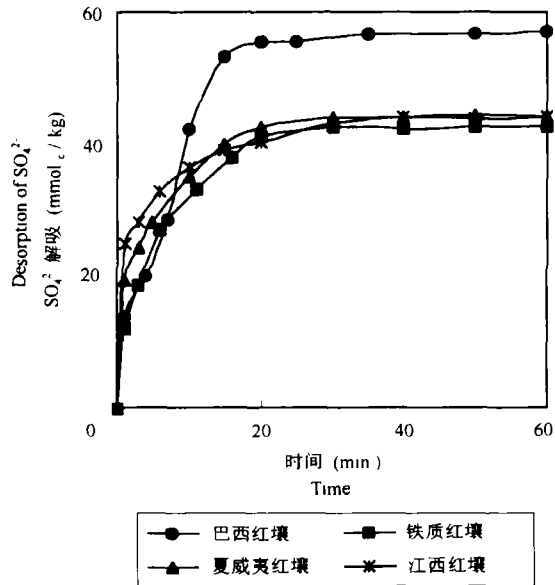


图 1 四种土壤中 SO_4^{2-} 的解吸动力学 (Na_2SO_4 加入量为 $60.0 \text{ mmolc kg}^{-1}$)

Fig.1 Desorption of SO_4^{2-} with time from four soils (amount of Na_2SO_4 added is $60.0 \text{ mmolc kg}^{-1}$)

表 2 SO_4^{2-} 在四种土壤中解吸的动力学方程参数 (Elovich 方程: $C = a + b \cdot \log(t)$)¹⁾

Table 2 Parameters of dynamics equation of SO_4^{2-} desorption from four soils (Elovich equation: $C = a + b \cdot \log(t)$)¹⁾

| 土壤 Soil | r^2 | a | b |
|------------|--------|--------|--------|
| 红壤(江西) | 0.9885 | 24.162 | 11.924 |
| 铁质红壤(昆明) | 0.9746 | 12.362 | 18.957 |
| 砖红壤(巴西) | 0.9386 | 10.893 | 29.043 |
| 砖红壤(夏威夷) | 0.9747 | 18.963 | 15.719 |
| 平均 | 0.9691 | | |

1) C 为 t 时刻的 SO_4^{2-} 解吸量 (mmol kg^{-1})

2) n = 10

4.72 升高到 5.26, 再升高到 5.6 时, 解吸量最大值分别占加入量的 45%、57% 和 73%。但另一方面, pH 低时 SO_4^{2-} 解吸量达到最大值的速度比 pH 高时为快。pH 对 SO_4^{2-} 解吸量和解吸速度产生这种影响的原因主要有两方面。首先, pH 低时土壤表面的正电荷较多。因为土壤中的水合氧化物表面和高岭石等粘土矿物边面上的铁醇基 (Fe-OH)、铝醇基 (Al-OH) 等不同类型的羟基都可能不同程度的质子化, 从而转变为表面的正电荷。这些正电荷可以通过静电吸引而吸附硫酸根离子。因此, pH 低时硫酸根的解吸量较小。因为这时所涉及的仅是表面上的吸附离子的迁移, 不涉及颗粒内的扩散, 因此解吸速度较快。其次, 还存在配位吸附的硫酸根离子。pH 愈高, 介质中羟基的数量愈多, 使得以这种

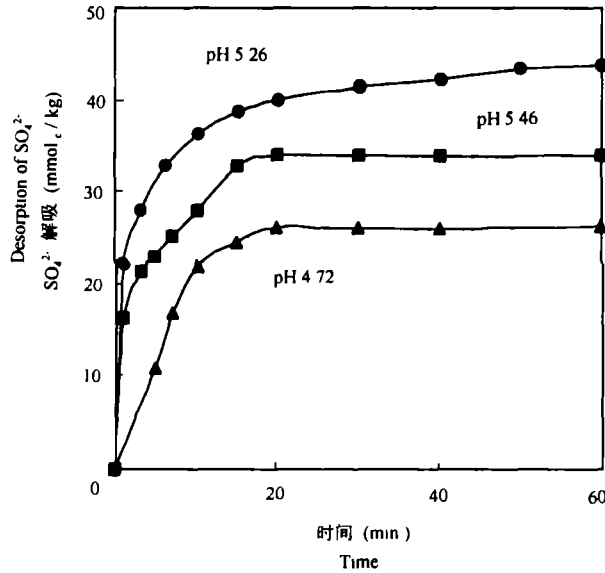


图 2 不同 pH 时江西红壤中 SO_4^{2-} 的解吸动力学 (Na_2SO_4 加入量为 $60.0 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$)
 Fig.2 Desorption of SO_4^{2-} with time from red earth in Jiangxi at different pH
 (amount of Na_2SO_4 added is $60.0 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$)

配位吸附的形态存在的硫酸根离子的解吸量愈高。因为这些离子与土壤表面结合较强，硫酸根解吸时不仅涉及表面上离子的交换反应，还涉及两种离子的扩散，不管是膜扩散还是颗粒内扩散，都是一种慢反应，所以解吸速度较慢。

2.3 温度的影响

离子在土壤中的吸附和解吸均受温度的影响。研究吸附反应和解吸反应与温度的依赖关系可提供反应过程中焓变和熵变及活化能等重要信息。本试验通过改变硫酸根离子解吸时的温度，观察温度对硫酸根的解吸量和解吸速度的影响。表 3 列出了不同温度时 SO_4^{2-} 解吸的动力学方程参数。

表 3 不同温度时 SO_4^{2-} 解吸的动力学方程参数 (江西红壤) (双常数方程: $\log(c) = \log(a) + b \cdot \log(t)$)
 Table 3 Parameters of dynamics equation of SO_4^{2-} desorption under different temperatures (red earth in Jiangxi)
 (two-constant kinetic equation: $\log(c) = \log(a) + b \cdot \log(t)$)

| 温度 Temperature (°C) | $r^{2)}$ | a | $\ln K^{1)}$ | b |
|------------------------|----------|--------|--------------|--------|
| 30 | 0.9836 | 24.082 | 11.48 | 0.1587 |
| 35 | 0.9811 | 29.134 | 11.67 | 0.1922 |
| 45 | 0.9783 | 38.238 | 11.94 | 0.1225 |

1) $K = a / 2.5 \times 10^{-4}$

2) $n = 10$

图 3 示温度对江西红壤中 SO_4^{2-} 解吸动力学的影响。从图可见，解吸量随温度的升高而增加，但在不同温度范围内，解吸程度有所不同。在解吸开始的 5 分钟，30°C、35°C 和 45°C 时的解吸量占吸附量的百分数分别为 55%、63% 和 78%，但解吸 20 分钟后，35°C 和

45℃时的解吸量几乎相同。在温度低时静电吸附的硫酸根和与表面水分子进行配位交换而吸附的硫酸根易于解吸,温度高时有利于高活化能的反应,与羟基配位交换而吸附的硫酸根也可有一部分解吸,因此温度高时解吸量较大。

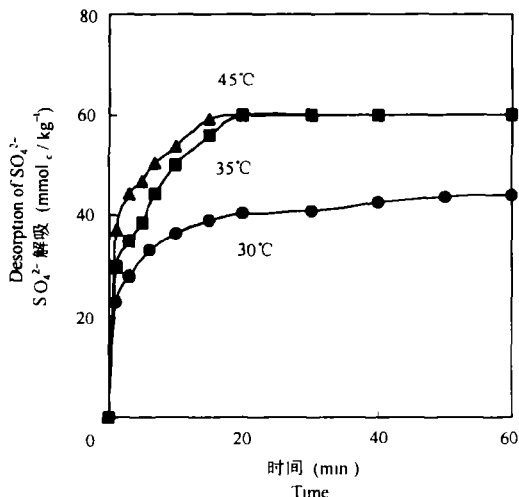


图3 温度对江西红壤中 SO_4^{2-} 的解吸动力学的影响
(Na_2SO_4 加入量为 $60.0 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$)

Fig.3 Effect of pH on the desorption dynamics of SO_4^{2-} for red earth in Jiangxi (amount of Na_2SO_4 added is $60.0 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$)

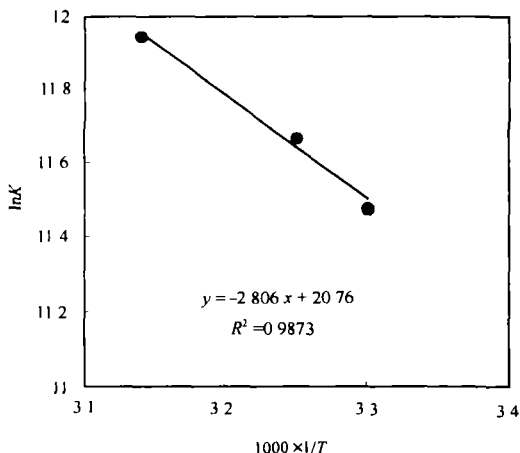


图4 SO_4^{2-} 解吸时速度常数 K 与温度 T 的关系

Fig.4 Relationship between velocity constant K and temperature T during desorption of SO_4^{2-} from red earth in Jiangxi

温度对反应速率的影响在硫酸根解吸过程中表现得非常明显。由图3可见,反应速率随温度的升高而加快。反应速率与反应速率常数 K 有关, K 值愈大,表示反应速度愈快。Arrhenius 观察到反应速率常数与温度之间有如下关系:

$$\ln K = E / RT + B$$

其中, K 为速率常数, R 为通用气体常数, T 为绝对温度, E 为活化能, B 为常数。根据表3,用双常数方程中的速率常数 K 的自然对数 $\ln K$ 对绝对温度的倒数作图,可得一近似的直线,如图4所示。从图中可知该直线的截距 B 为 20.76,斜率 E/R 为 2.806×10^3 。用 R 等于 8.32 J mol^{-1} 代入,可计算出活化能为 $23.35 \text{ kJ mol}^{-1}$,数值相当小。可见该土壤对硫酸根的吸附强度不是很高,所以较易于解吸。

参 考 文 献

1. 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
2. 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
3. Zhang G Y, Brümmer G M, Zhang X N. Effect of perchlorate, nitrate, chloride and pH on sulfate adsorption by variable charge soils Geoderma, 1996, 73:217~229
4. Marsh K B, Tillman R W, Syers J K. Charge relationship of sulfate sorption by soils. Soil Sci. Soc. Am.

- J., 1987, 51: 318~323
5. Gradalix M E, Pardo M E. Sulphate sorption by variable charge soils. *J. Soil Sci.*, 1991, 42: 607~614
 6. Curtin D, Syers J K. Mechanism of sulphate adsorption by two tropical soils. *J. Soil Sci.*, 1990, 41: 295~304
 7. 章钢娅, 张效年. 可变电荷土壤对 SO_4^{2-} 的吸附和解吸与 pH 的关系. *土壤*, 1989, 21(5): 239~242
 8. Rajan S S S. Adsorption and desorption of sulfate and charge relationship in allophanic clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1979, 43: 65~69
 9. John O A. Sulfate retention by kaolinitic Alfisols from Nigerian Savanna. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, 61: 53~57
 10. 章钢娅, 张效年. 化学动力学在土壤离子交换反应中的应用. *土壤学进展*, 1991, 19(3): 1~9
 11. Steven C H, Gordon C J. Kinetics of sulfate adsorption and desorption by Cecil soil using miscible displacement. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1987, 51: 323~331

KINETIC STUDY ON SULFATE ADSORPTION IN RED SOILS

Zhang Gang-ya

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

Summary

The properties of desorption dynamics of sulfate and the effects of pH and temperature in four red soils were studied. The results showed that the maximum desorption was 70%~94%. The data of desorption curves can be fitted well by the Elovich equation and two-constant kinetic equation. The amount of desorption increased and velocity of desorption slowed down with the increase in pH. The amount of desorption increased and velocity of desorption speeded up with the increase in temperature. The activation energy calculated according to Arrheius equation was $23.35 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Key words Red soil, Variable charge soil, Desorption dynamics, Sulfate desorption