

酸性条件下 $H^+ - Ca^{2+}$ 在红壤表面反应的能量特征*

王代长^{1,2} 蒋新¹ 贺纪正² 卞永荣¹ 王芳¹

(1 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

(2 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

摘要 用自行设计的动力学装置研究了酸性条件下 $H^+ - Ca^{2+}$ 在红壤表面的反应动力学能量特征。结果表明, 酸性条件下 Ca^{2+} 吸附分为快反应和慢反应。用一级动力学方程拟合的 Ca^{2+} 最大吸附量随酸度增加显著下降, 随温度升高提前达到平衡。用双常数方程描述 Ca^{2+} 在吸附点位能量分布的不均匀性, 用扩散速率常数计算的活化能(E_b^*) 随酸度的增加而增加, Ca^{2+} 扩散需克服的能障加大; ΔH^* 值为正, 温度升高可促进 Ca^{2+} 的扩散; ΔS^* 值均为负, 说明吸附反应使体系有序度增加。原液 pH 为 4.5 和 5.6 时, 流出液的 pH 急剧下降, H^+ 表观释放量用一级动力学和双常数方程拟合为最佳模型, 其次是 Elovich 方程、扩散方程和零级方程; pH 5.6 处理时 H^+ 、 Al^{3+} 扩散进入溶液克服的能障比 pH 4.5 处理的小, 后者质子扩散需热能较大而不易进行; H^+ 扩散活化焓变为正, 其扩散是吸热过程。pH 3.5 时流入液比流出液的 pH 高, 是由于土壤的缓冲作用、土壤表面质子化和硫酸根专性吸附释放羟基; 当溶液中 H^+ 超过一定数量后, 向颗粒表面扩散的 H^+ 量比向外释放的多, 反应初期的 H^+ 消耗是快反应过程。 H^+ 消耗的活化能及热焓比其释放的低, 更有利于 H^+ 的吸附, 因 H^+ 对矿物的溶蚀成为速率控制步骤, H^+ 对矿物的溶解可用扩散方程和 Elovich 方程描述。

关键词 土壤酸化; 表面反应动力学; 离子扩散; 土壤缓冲机制; 能量特征

中图分类号 X144

文献标识码 A

我国酸性降雨有区域性, 长江以南、四川盆地以东酸雨的频率高、酸性强, 有的 pH 低至 3.0^[1,2], 以硫酸盐型为主^[3,4], 这不同于以硝酸盐酸雨为主的欧洲、北美^[5-7]; 我国降水酸度既与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度有关, 也决定于它们对 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 的相对浓度。降水中的 Ca^{2+} 主要来自土壤^[8], 而长江以南酸雨区广泛分布着含钙量极低的酸性-强酸性土壤^[9], 对大气酸沉降有较大的敏感性^[10]。土壤酸化过程的核心及缓冲机制涉及 H^+ 在土壤中的化学行为, 即 H^+ 在土壤中发生的化学反应直接或间接影响土壤表面化学性质, 其化学过程是土壤酸化过程的核心。近年来, 酸沉降诱发的土壤酸化研究多以模拟降水的土柱试验为主^[11-13], 对酸沉降下土壤养分吸持机理的研究报道较少, 特别是我国南方高温多雨下, 土壤中的盐基离子的淋失和 Ca^{2+} 处于贫瘠化, 考虑酸沉降影响时涉及不同的阳离子, 土壤表面的交换特性控制着溶液中铝离子和盐基离子的浓度。本文研究江西地区红壤酸化的本质与土壤养分的关系, 并用化学动力学方法^[14,15], 过渡态理

论^[16], 探讨 H^+ 与 Ca^{2+} 的反应机理及动力学特征, 以了解田间土壤养分亏盈的变化机制。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采集自江西鹰潭中国科学院红壤生态实验站发育于第四纪红色粘土母质的红壤(0~20 cm), 土壤样品自然风干, 磨细, 过 2 mm 筛。其基本理化性质: pH(H_2O) 4.57, pH(KCl) 3.81; 有机质含量为 9.1 g kg^{-1} ; 粉粒和粘粒含量分别为 289 和 515 g kg^{-1} ; 阳离子交换量为 11.13 cmol kg^{-1} , 其中交换性氢和铝分别为 0.19 和 5.87 cmol kg^{-1} , 交换性钾为 0.09 cmol kg^{-1} ; 土壤中游离态铁(Fe_d) 为 43.4 g kg^{-1} , 活性态铁(Fe_o) 为 19.0 g kg^{-1} ; 粘土矿物组成以高岭石、蛭石为主, 一定量的水云母, 极少量的三水铝石和云母。

1.2 模拟酸雨的配制

根据我国南方雨水和云水化学成分^[8], 模拟酸

* 国家自然科学基金项目(批准号: 40071046, 49831005)、国家重点基础研究发展规划项目(批准号: 199901180F3)资助

作者简介: 王代长(1965~), 男, 博士后, 主要研究方向为土壤环境与污染化学

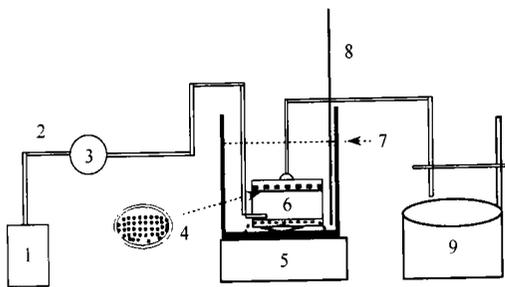
收稿日期: 2003-06-31; 收到修改稿日期: 2003-12-06

雨的配制法为: 将 H_2SO_4 和 HNO_3 摩尔比为 4:1 的混合液, 用去离子水稀释成 pH 值为 3.5、4.5 和 5.6 的酸溶液(均含 $CaCl_2$ 0.5 mmol L^{-1})。

1.3 Ca^{2+} 吸附动力学实验

1.3.1 动力学实验装置 如图1, 由交换液、蠕动泵(BT00-300M)、磁力搅拌器(GSP-77-02)、恒温水浴池(控制温度 $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$)、反应池和数控计滴自动部分收集器(SBS-100)组成。工作原理为: 由蠕动泵将交换液很快泵入反应池, 经磁力搅拌器作用与土壤充分反应, 因内压作用从反应池顶部自动流出清液, 待第一滴溶液流出时打开自动部分收集器, 按设计时间自动收集溶液。

1.3.2 反应池结构 用流动法研究动力学的交换柱法^[17], 其缺点是溶液流经交换柱时实质上并未完全与土壤反应。本研究用反应池可使溶液与土壤完全反应, 且溶液很容易从顶部流出, 土壤颗粒也不堵塞滤纸。与反应池的接触处盖有一致密的砂芯片, 面上是一层 $0.45 \mu\text{m}$ ($\phi 50 \text{ mm}$) 微孔滤膜, 上盖内有一凹陷空间可保证溶液渗出后由乳胶管导入收集器(图1)。



1. 酸溶液; 2. 乳胶管; 3. 蠕动泵; 4. 滤片; 5. 磁力搅拌器;
6. 反应池; 7. 恒温循环水浴; 8. 温度计; 9. 收集器
1. acidic solution; 2. silicone tube; 3. peristaltic pump; 4. filter;
5. magnetic stirrer; 6. reactor; 7. thermostatic bath; 8. thermometer;
9. fraction collector

图1 连续流动法动力学测定装置示意图

Fig. 1 Diagram of a continuous-flow-kinetics system

1.3.3 钙的吸附动力学实验 称 2.00 g 土壤放入反应池, 用蠕动泵快速将酸溶液(含 Ca^{2+} 0.5 mmol L^{-1}) 泵入反应池, 立即 ($< 1 \text{ s}$) 调节到设计流速, 开启磁力搅拌器, 使酸溶液以 1.0 ml min^{-1} 的恒定流速通过反应池, 液相中 Ca^{2+} 分别在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 下为土壤胶体表面吸附, 待第一滴流出液流出时开始计时, 每 10 min 收集一个滤液样, 连续自动收集 24 个样, 精确测定其滤液体积。

1.4 测定方法

土壤理化性状测定方法参照文献[18], Ca^{2+} 用原子吸收分光光度计测定(Hitachi Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrometer Z-8200); pH 用玻璃电极测定(231C 型), 参比电极为饱和甘汞电极, 离子计为 PQJ-IC DIGITAL ION METER。

2 结果与讨论

2.1 Ca^{2+} 吸附动力学特征

2.1.1 Ca^{2+} 吸附动力学曲线 配制不同 pH 含 Ca^{2+} 0.5 mmol L^{-1} 模拟酸雨, 分别于 298 K 和 313 K 下通过反应池, 测定流出液的 Ca^{2+} 量, 计算出不同时间土壤对 Ca^{2+} 的累积吸附量与反应时间的关系如图 2, 其吸附过程可分为快反应和慢反应两阶段。 Ca^{2+} 吸附量随流入液 pH 值升高而增大。 pH 3.5 时, Ca^{2+} 的吸附在 $50 \sim 100 \text{ min}$ 达到平衡; pH 4.5 时 $200 \sim 240 \text{ min}$ 可达到平衡; 在实验时间内 pH 5.6 的未达到平衡。

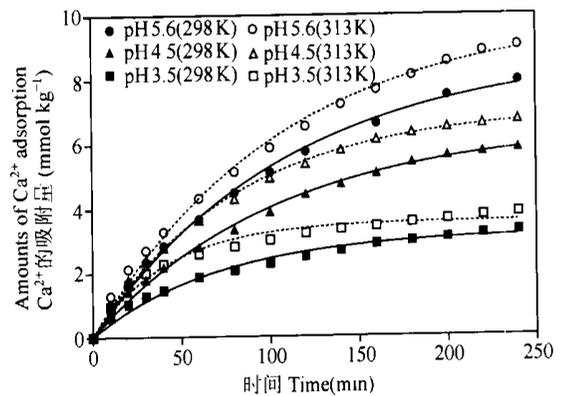


图2 钙吸附动力学

Fig. 2 Kinetics of Ca^{2+} adsorption

温度由 298 K 上升到 313 K 时, 相同 pH 流入液的 Ca^{2+} 吸附量不同程度的增加。 pH 3.5 的 Ca^{2+} 吸附提前达到平衡; pH 4.5 的也有此趋势, 即温度升高 Ca^{2+} 吸附的快反应速率加快, 吸附平衡提前。

2.1.2 Ca^{2+} 吸附的动力学模型 用多种动力学方程对土壤-溶液体系化学反应动力学的数据进行拟合, 以相关系数 (R^2) 和标准误差 (SE) 值作为综合判断的指标^[19]:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (q_t - \hat{q}_t)^2}{\sum (q_t - \bar{q}_t)^2} \quad (1)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (q_t - \hat{q}_t)^2}{n - 2}} \quad (2)$$

式中, q_t 、 \hat{q}_t 、 n 分别为吸附量(mmol kg^{-1})的测定值、计算值及测定次数。 R^2 愈大, SE 愈小, 拟合性愈

好。用常见的几种动力学模型拟合 Ca^{2+} 吸附与时间的关系, 动力学方程的参数如表 1。

表 1 Ca^{2+} 吸附动力学经验方程的拟合参数

Table 1 Parameters of several kinetic empirical equations of Ca^{2+} adsorption

处理 Treatment	温度 Temperature (K)	一级动力学方程 $\ln(1 - q_t/q_\infty) = -k't$ First-order equation					零级方程 $q_t = a + bt$ Zero-order equation			
		q_∞	$k' \times 10^3$	$t_{1/2}$	R^2	SE	a	$b \times 10^2$	R^2	SE
pH 5.6	298	8.77	9.25	74.9	0.9963	0.17	1.26	3.21	0.9353	0.69
	313	9.95	9.51	72.9	0.9954	0.21	1.58	3.57	0.9416	0.74
pH 4.5	298	6.45	9.82	70.6	0.9953	0.20	1.06	2.33	0.9353	0.51
	313	7.03	12.57	55.1	0.9973	0.12	1.50	2.62	0.8966	0.74
pH 3.5	298	3.25	14.08	49.2	0.9842	0.12	0.81	1.19	0.8985	0.33
	313	3.59	24.02	28.9	0.9752	0.18	1.35	1.25	0.79400	0.53

处理 Treatment	温度 Temperature (K)	抛物线扩散方程 $q_t = a + bt^{1/2}$ Parabolic diffusion equation			Elovich 方程 $q_t = a + b \ln t$ Elovich equation			双常数方程 $q = at^b$ Two-constant equation		
		b	R^2	SE	b	R^2	SE	b	R^2	SE
pH 5.6	298	0.5075	0.9923	0.25	2.29	0.9705	0.49	0.59	0.9948	0.19
	313	0.5900	0.9945	0.23	2.65	0.9733	0.50	0.57	0.9957	0.20
pH 4.5	298	0.3880	0.9925	0.18	1.73	0.9724	0.34	0.56	0.9931	0.17
	313	0.4640	0.9864	0.26	1.97	0.9867	0.27	0.50	0.9859	0.27
pH 3.5	298	0.2228	0.9936	0.09	0.88	0.9889	0.11	0.46	0.9954	0.07
	313	0.2783	0.9527	0.25	0.89	0.9994	0.03	0.34	0.9859	0.14

a 、 b 为常数, R^2 为决定系数, SE 为标准误差, t 为时间 (min), $t_{1/2}$ 为半反应时间 (min), q_t 为在 t (min) 时的吸附量 (mmol kg^{-1}), q_∞ 为在最大吸附量 (mmol kg^{-1}), k' 为表观吸附速率常数 Where a and b stand for constants, R^2 for coefficient of determination, SE for standard error, t for time, $t_{1/2}$ for half time, q_t for amounts of adsorption, q_∞ for the maximum amounts of adsorption, k' for apparent adsorption rate coefficient

一级动力学方程拟合得出的 Ca^{2+} 最大吸附量 (q_∞) 随酸度的增加显著下降; 同一 pH 值下, 表观最大吸附量随温度上升增加。表观速率常数(k') 是指趋向平衡时的速率变化, k' 值愈大, 越易达到平衡。从 k' 计算的半反应时间($t_{1/2}$), pH 5.6 处理需 75 min, 而 pH 2.5 处理仅需 30~50 min。

常用抛物线扩散方程描述离子在颗粒内的扩散过程, 用常数 b 值解释离子的表观扩散速率, b 值随 pH 值降低而减少, 即 Ca^{2+} 在颗粒内的扩散速率降低; 随温度的升高, 其在颗粒内的扩散速率增加。

Sparks^[14] 认为 Elovich 方程能描述慢反应扩散机制, 如果实验数据与 Elovich 方程的拟合性较好, 说明实验过程为非均相扩散过程。pH 3.5 处理的 Ca^{2+} 吸附很快达到平衡, 慢反应持续的时间较长, 相关系数比 pH 5.6 和 pH 4.5 处理的高, 标准误差比后者的低, 强酸性下 Ca^{2+} 的吸附过程可用 Elovich 方程描述。

描述土壤表面能量分布的非均质性的双常数方程实际上是修正的 Freundlich 方程。速率常数 b 值随酸度的增加逐渐下降, H^+ 与 Ca^{2+} 离子一起竞争土壤表面交换点位, 只有 Ca^{2+} 活化能超过一定的能垒才被土壤吸附, 这表明 Ca^{2+} 在土壤表面吸附的能量分布不均匀。速率常数 b 值受温度的升高变化不大或略有降低。

与其他动力学方程的拟合结果相比, 零级方程的相关系数较低和标准误差较高, 但其斜率 b 值的物理意义明确, 可从表观上描述离子扩散速率的大小。

2.1.3 Ca^{2+} 吸附动力学能量特征 多相体系中动力学参数的确定和反应机理的探讨是一个复杂过程, 现将 Arrhenius 公式和离子扩散公式结合, 并用于离子的扩散过程。根据过渡态理论, 反应速度常数与温度的 Arrhenius 表达式为^[16, 19]:

$$k_a = A \exp\left[-\frac{E_b}{RT}\right] \quad (3)$$

式中, k_a 是反应速度常数, E_b 是活化能, R 是气体常数 ($8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T 是绝对温度, A 是常数。根据 Griffin 和 Jurinak 公式^[20], 用扩散速率常数(b)代替反应速率常数(k_a), 求出相应的假热力学参数(表 2): 活化焓(ΔH_b^*)、活化熵(ΔS_b^*)和活化自由能(ΔG_b^*)。

$$E_a = RT^2(d \ln b / dt) \quad (4)$$

$$\Delta H^* = E_b^* - RT \quad (5)$$

$$\Delta G^* = -RT \ln\left[\frac{hb}{k_B T}\right] \quad (6)$$

$$\Delta S^* = (\Delta H^* - \Delta G^*) / T \quad (7)$$

式中, k_B 是 Boltzman 常数($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), h 是 Plank 常数($6.62 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$)。

表 2 Ca^{2+} 吸附动力学的能量变化特征

Table 2 Characteristics of energy change in Ca adsorption kinetics

处理 Treatment	温度 Temperature (K)	抛物线扩散方程 $q_t = a + bt^{1/2}$ Parabolic diffusion equation			
		E_b^* (kJ mol^{-1})	ΔH^* (kJ mol^{-1})	ΔG^* (kJ mmol^{-1})	ΔS^* ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
pH 5.6	298	7.784	5.30	84.77	-266.6
	313	7.784	5.18	88.77	-267.0
pH 4.5	298	9.245	6.77	85.43	-264.0
	313	9.245	6.64	89.40	-264.4
pH 3.5	298	11.495	9.02	86.81	-261.0
	313	11.495	8.90	90.72	-261.4

Ca^{2+} 扩散活化能 E_b^* 表示扩散进行要克服能障的大小, 活化能愈大, 扩散要克服的能障愈大, 扩散速率愈低。扩散方程计算的活化能 E_b^* 值为 7~12 kJ mol^{-1} , 表明 Ca^{2+} 的扩散是一个物理过程, 酸度增加, 扩散要克服的能障越大, 扩散速率越低, 扩散速率常数 b 值也越小。

Ca^{2+} 扩散中的活化焓变(ΔH^*)是参与反应的 Ca^{2+} 在等压下扩散所需的总热能。正 ΔH^* 值表明扩散是吸热过程, 值愈大, 扩散需的热能愈大, 愈不易进行。三种 pH 值的 ΔH^* 变化与 E_b^* 相同, 说明溶液中 H^+ 浓度增加会阻碍钙离子的扩散。表 2 中 Ca^{2+} 扩散活化焓值都为正, 随反应温度的升高略有减小, 这主要是因温度较高, Ca^{2+} 的动能增大, 扩散所需热能较小, 促进 Ca^{2+} 的扩散。

Ca^{2+} 扩散活化自由能(ΔG^*)是自由态 Ca^{2+} 转变为活化态时的自由能变, 并决定着扩散的速率, 其变化范围为 84~90 kJ mol^{-1} 。受温度变化的影响, 活化自由能(ΔG^*)随温度的上升呈增大的趋势。不同酸处理下 Ca^{2+} 扩散活化自由能(ΔG^*)在同一温度下基本上随酸度的增加而上升。

Ca^{2+} 扩散活化熵(ΔS^*)表明吸附前后体系有序度或混乱度的变化, 其不同酸处理下的活化熵均为负, 是由于土壤表面的吸附点位对钙离子的作用力, Ca^{2+} 扩散使体系有序度增加, 即 Ca^{2+} 被土壤吸附后的比其在溶液中更有序, 与土壤相互作用的构

型更趋稳定; 不同酸处理的 Ca^{2+} 的负熵随酸度增加而下降, 即 H^+ 影响 Ca^{2+} 的扩散。随温度上升, 负熵略增, 表明 Ca^{2+} 的动能增加导致吸附点位对其的作用力相对减弱。

2.2 钙离子吸附中氢离子的变化

Ca^{2+} 吸附过程中流出液 pH 变化的动力学研究结果(图 3)表明: 原液 pH 为 4.5 和 5.6 时, 土壤吸附 Ca^{2+} 时流出液的 pH 急剧下降, 有质子释放。质子释放动力学曲线随温度由 298 K 变化到 313 K, 流出液 pH 降低, 钙离子吸附量增加, 质子释放量显著增加(图 4)。原液 pH 为 3.5 时, 流出液 pH 高于流入液 pH 值, 土壤对 H^+ 的输入有缓冲作用, 这是土壤缓冲作用消耗 H^+ 的过程(如图 5)。

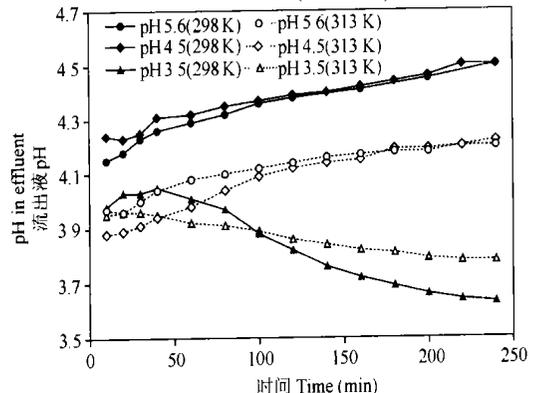


图 3 流出液 pH

Fig. 3 pH in effluent

2.2.1 质子释放的动力学及能量特征 实验得出的 H^+ 释放量可看作是表观释放量(图4),它涉及 Ca^{2+} 与 H^+ 和 Al^{3+} 的交换及 Al^{3+} 的水解^[21],反应的

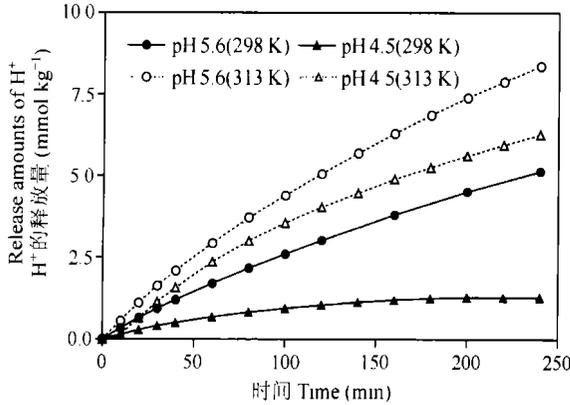


图4 H^+ 释放动力学
Fig. 4 Kinetics of H^+ release

速率限制步取决于反应点位的 H^+ 和 Al^{3+} 被 Ca^{2+} 交换的速率、 H^+ 和 Al^{3+} 向溶液扩散的速率及 Al^{3+} 水解速率的大小。交换反应和 Al^{3+} 的水解是很快的,整个交换反应的速率限制步是 H^+ 、 Al^{3+} 的扩散过程。

拟合 H^+ 表观释放量,一级动力学和双常数方程为最佳模型($R^2 > 0.99$),其次是 Elovich 方程、扩散方程和零级方程,它们的相关系数($R^2 > 0.95$)都达极显著(表3)。 H^+ 表观最大释放量随温度上升而增加,随 pH 降低而减少。与钙离子的吸附量相比,pH 5.6 处理的 H^+ 释放量比 Ca^{2+} 吸附量约高 0.4~3.3 $mmol\ kg^{-1}$,这部分质子来自铝离子的水解。 H^+ 表观速率常数 b 值随温度上升明显增加,但低于 Ca^{2+} 扩散速率常数,表明 pH 5.6 和 pH 4.5 处理的钙离子吸附占优势。双常数方程尽管拟合性很好,但其速率常数 b 变化的物理意义不太明确。

表3 H^+ 释放动力学经验方程的拟合参数

Table 3 Parameters of several kinetic empirical equations of H^+ release

处理 Treatment	温度 Temperature(K)	一级动力学方程 $\ln(1 - q_t/q_\infty) = -k' t$ First-order equation					零级方程 $q = a + bt$ Zero-order equation		
		q_∞	$k' \times 10^3$	$t_{1/2}$ (min)	R^2	SE	$b \times 10^3$	R^2	SE
pH 5.6	298	9.187	3.39	204.5	0.9995	0.048	21.4	0.9897	0.18
	313	13.23	4.10	169.1	0.9995	0.077	34.4	0.9865	0.15
pH 4.5	298	1.421	11.27	61.5	0.9987	0.027	5.34	0.8964	0.34
	313	9.112	4.8	144.4	0.9977	0.11	26.5	0.9731	0.38

处理 Treatment	温度 Temperature (K)	抛物线扩散方程 $q_t = a + bt^{1/2}$ Parabolic diffusion equation			Elovich 方程 $q_t = a + b \ln t$ Elovich equation			双常数方程 $q = at^b$ Two-constant equation		
		b	R^2	SE	b	R^2	SE	b	R^2	SE
pH 5.6	298	0.35	0.9626	0.34	1.52	0.9183	0.50	0.8050	0.9994	0.043
	313	0.59	0.9751	0.45	2.57	0.9395	0.71	0.7683	0.9990	0.073
pH 4.5	298	0.096	0.9782	0.07	0.41	0.9862	0.055	0.5423	0.9761	0.093
	313	0.461	0.9753	0.35	2.04	0.9631	0.43	0.7574	0.9901	0.21

a 、 b 为常数, R^2 为决定系数, SE 为标准误差, t 为时间 (min), $t_{1/2}$ 为半反应时间 (min), q_t 为在 t (min) 时的吸附量 ($mmol\ kg^{-1}$), q_∞ 为在最大吸附量 ($mmol\ kg^{-1}$), k' 为表观吸附速率常数 Where a and b stand for constants, R^2 for coefficient of determination, SE for standard error, t for time, $t_{1/2}$ for half-time, q_t for amounts of adsorption, q_∞ for the maximum amounts of adsorption, k' for apparent adsorption rate coefficient

用扩散方程和 Elovich 方程的速率常数,求得 H^+ 扩散过程中的假热力学参数值如表4。pH 5.6 和 pH 4.5 处理的 H^+ 扩散活化能 E_b^* 值分别为 26.35 和 80.97 $kJ\ mol^{-1}$, pH 5.6 处理被 Ca^{2+} 交换的

H^+ 、 Al^{3+} 扩散到溶液克服的能障比 pH 4.5 处理的小。 H^+ 的扩散活化能比 Ca^{2+} 的高,它反映出 H^+ 向外扩散的速率比钙离子的吸附速率小。

表 4 H^+ 表观释放动力学的能量变化特征Table 4 Characteristics of energy change in H^+ release kinetics

处理 Treatment	温度 Temperature (K)	抛物线扩散方程 $q_t = a + bt^{1/2}$ Parabolic diffusion equation				Elovich 方程 $q = a + blnt$ Elovich equation			
		E_b^* (kJ mol^{-1})	ΔH^* (kJ mol^{-1})	ΔG^* (kJ mmol^{-1})	ΔS^* ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	E_b^* (kJ mol^{-1})	ΔH^* (kJ mol^{-1})	ΔG^* (kJ mmol^{-1})	ΔS^* ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
pH 5.6	298	26.35	23.88	85.65	-207.3	27.25	24.77	82.06	-192.2
	313	26.35	23.75	88.77	-207.7	27.25	24.64	84.94	-192.6
pH 4.5	298	80.97	78.50	88.89	-34.9	83.02	80.54	85.29	-16.0
	313	80.97	78.37	89.41	-35.3	83.02	80.41	85.54	-16.4

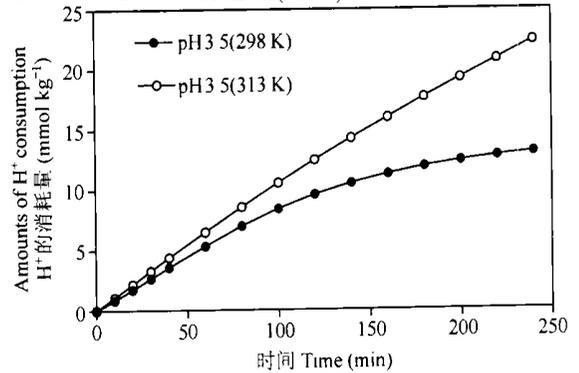
H^+ 的扩散活化熵 ΔH^* 为正, 表明它是吸热过程, ΔH^* 越大, 扩散需的热能越大, 扩散越不易进行。不同酸处理 ΔH^* 值相差 55 kJ mol^{-1} , 说明在微酸性环境下 (pH 4.5) 质子的扩散需要的热能较大, 温度升高 H^+ 的扩散显著加速 (图 4)。 ΔH^* 与温度一般呈负相关, 这主要是因为温度较高时, H^+ 的动能增大, 与土壤的作用力减弱, 扩散所需热能较小。

H^+ 扩散活化自由能变 (ΔG^*) 的变化范围为 $82 \sim 89 \text{ kJ mmol}^{-1}$, 它的大小决定着扩散速度, 并因酸度和温度不同而异。温度越高, ΔG^* 越大, 即升高温度, H^+ 扩散速度加快。

H^+ 扩散活化熵变 (ΔS^*) 反映着扩散空间因素的变化。 ΔS^* 均为负值, 说明扩散使该体系的有序度提高。熵的变化较大是离子水化引起的, 由于 pH 5.6 处理 H^+ 的释放量比 pH 4.5 处理的高 (图 4), 可认为它的被交换 Al^{3+} 量比 pH 4.5 处理的高, Al^{3+} 的水解使水分子趋向定向排列, 并伴随着熵的降低。

2.2.2 H^+ 消耗动力学及能量特征 反应中 H^+ 的消耗有多种途径。 H^+ 与土壤和矿物的反应速率主要控制步骤有三个: H^+ 扩散到反应位、反应点上的化学反应、反应产物从反应点扩散到溶液^[22]。反应初期, H^+ 的消耗是一快速反应, 主要包括土壤交换阳离子的缓冲作用、土壤表面的质子化及硫酸根

专性吸附释放的羟基中和 H^+ ; 而以后反应中 H^+ 对矿物的溶解是一缓慢过程 (图 5)。

图 5 H^+ 消耗动力学Fig. 5 Kinetics of H^+ consumption

5 种动力学模型进行拟合都得到较满意的结果 (表 5)。将 H^+ 消耗总量看作表观消耗量, pH 3.5 条件下, H^+ 和 Ca^{2+} 在土壤表面竞争交换点位, H^+ 的消耗量比 Ca^{2+} 的吸附量高 5~20 倍, 即 H^+ 占据一定数量的交换点位是短时间内 H^+ 消耗的途径之一。零级方程、扩散方程和 Elovich 方程中钙离子扩散、质子释放和质子消耗过程的速率常数的变化规律相同, 即质子消耗速率 > 钙离子吸附速率 > 质子释放速率, 这是可变电荷土壤表面的酸度性质的一种反应。

表 5 H^+ 表观消耗动力学经验方程的拟合参数Table 5 Parameters of several kinetic empirical equations of H^+ consumption

处理 Treatment	温度 Temperature (K)	一级动力学方程 $\ln(1 - q_t/q_\infty) = -k't$ First-order equation					零级方程 $q = a + bt$ Zero order equation			
		q_∞	$k' \times 10^3$	$t_{1/2}$	R^2	SE	$b \times 10^2$	R^2	SE	
pH 3.5	298	16.81	6.684	103.7	0.9965	0.29	5.693	0.9466	1.13	
	313	62.76	1.835	337.8	0.9998	0.08	9.399	0.9963	0.48	
处理 Treatment	温度 Temperature (K)	抛物线扩散方程 $q_t = a + bt^{1/2}$ Parabolic diffusion equation			Elovich 方程 $q = a + blnt$ Elovich equation			双常数方程 $q = a^b$ Two-constant equation		
		b	R^2	SE	b	R^2	SE	b	R^2	SE
pH 3.5	298	0.996	0.9742	0.78	4.383	0.9661	0.90	0.693	0.9809	0.67
	313	1.588	0.9556	1.65	6.993	0.9140	2.30	0.891	0.9992	0.22

a, b 为常数, R^2 为决定系数, SE 为标准误差, t 为时间 (min), $t_{1/2}$ 为半反应时间 (min), q_t 为在 t (min) 时的吸附量 (mmol kg^{-1}), q_∞ 为在最大吸附量 (mmol kg^{-1}), k' 为表观吸附速率常数 Where a and b stand for constants, R^2 for coefficient of determination, SE for standard error, t for time, $t_{1/2}$ for half-time, q for amounts of adsorption, q_∞ for the maximum amounts of adsorption, k' for apparent adsorption rate coefficient

表 6 H⁺ 表观消耗动力学的能量变化特征Table 6 Characteristics of energy change in H⁺ consumption kinetics

处理 Treatment	温度 Temperature (K)	抛物线扩散方程 $q = a + bt^{1/2}$ Parabolic diffusion equation				Elovich 方程 $q = a + blnt$ Elovich equation			
		E_b^* (kJ mol ⁻¹)	ΔH^* (kJ mol ⁻¹)	ΔG^* (kJ mmol ⁻¹)	ΔS^* (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	E_b^* (kJ mol ⁻¹)	ΔH^* (kJ mol ⁻¹)	ΔG^* (kJ mmol ⁻¹)	ΔS^* (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
pH 3.5	298	24.10	21.63	83.10	-206.3	24.15	21.67	79.43	-193.8
	313	24.10	21.50	86.20	-206.7	24.15	21.54	82.34	-194.2

H⁺ 活化能的消耗 E_b^* 为 24 kJ mol⁻¹ (表 6), 这一数值低于 H⁺ 活化能的释放, 即当溶液中 H⁺ 在超过一定数量后向颗粒表面的扩散数量比向外的释放数量大。H⁺ 消耗的焓变 (ΔH) 为正, 是吸热反应, H⁺ 的消耗量随温度升高而增加。H⁺ 消耗时的 ΔH^* 值比 H⁺ 释放时的低, 有利于 H⁺ 的消耗, 会造成 H⁺ 对矿物的溶解。H⁺ 在反应点位对矿物的溶蚀过程缓慢, 用扩散方程和 Elovich 方程描述, H⁺ 对矿物的溶蚀将成为速率控制步骤。由于 H⁺ 的消耗引起熵的降低, H⁺ 消耗活化熵 ΔS^* 值要小于 pH 4.5 时 H⁺ 释放的熵值。

3 结 论

在酸性条件下, Ca²⁺ 吸附过程分为快反应和慢反应, 一级动力学方程拟合的 Ca²⁺ 最大吸附量随酸度增加显著下降; 温度升高, Ca²⁺ 最大吸附量上升, 吸附快反应速率增加, 提前达到平衡。用抛物线扩散方程常数 b 值解释离子的表观扩散速率, Ca²⁺ 离子扩散速率随酸度的增大降低; 随温度升高增加。用 Elovich 方程描述强酸性下 Ca²⁺ 的吸附过程, 用双常数方程描述 Ca²⁺ 在土壤表面吸附点位的能量分布的非均质性。

连续搅动有利于 Ca²⁺ 易通过固相颗粒表面的液膜, Ca²⁺ 在颗粒内的扩散是决定反应速率的限制步。用抛物线扩散方程的速率常数 b 计算的 Ca²⁺ 扩散活化能, 扩散需要克服的能障随酸度增加而加大, 扩散速率越低; ΔH^* 值为正, 扩散是吸热过程, 升高温度能促进 Ca²⁺ 的扩散, pH 3.5 处理的 Ca²⁺ 扩散所需总热能最多, pH 5.6 处理的 Ca²⁺ 扩散所需热能最少, 而扩散越易进行; ΔS^* 均为负值, 说明吸附反应使体系有序度增加, 与土壤之间相互作用的构型更趋稳定。

Ca²⁺ 吸附过程中 pH 为 4.5 和 5.6 原液的有质子释放, 这涉及 Ca²⁺ 与 H⁺ 和 Al³⁺ 离子的交换及 Al³⁺ 的水解反应, 整个交换反应的速率限制步应是 H⁺、Al³⁺ 的扩散过程。一级动力学和双常数方程为

拟合 H⁺ 表观释放量的最佳模型, 其次是 Elovich 方程、扩散方程和零级方程。扩散方程和 Elovich 方程速率常数求得 H⁺ 扩散过程中的假热力学参数比较接近。当原液 pH 为 3.5 时, 有质子的消耗, 反应初期 H⁺ 的消耗是一快速反应过程, 主要反应包括土壤交换性阳离子的缓冲作用、土壤表面质子化和硫酸根专性吸附释放的羟基; 在随后的反应中, H⁺ 对矿物的溶解是缓慢的过程, H⁺ 消耗的焓变大于零, 为吸热反应, 随温度的升高, H⁺ 的消耗量增加。

参 考 文 献

- [1] 王文兴, 丁国安. 中国降水酸度和离子浓度的时空分布. 环境科学研究, 1997, 10(2): 1~7. Wang W X, Ding G A. The geographical distribution of ion concentration in precipitation over China (In Chinese). Research of Environmental Sciences, 1997, 10(2): 1~7.
- [2] Zhao D, Xiong J, Xu Y, et al. Acid rain in Southwestern China. Atmos. Environ., 1988, 22: 349~358.
- [3] Wang W, Wang T. On acid rain formation in China. Atmos. Environ., 1996, 30: 4091~4093.
- [4] Zhang F, Zhang J, Zhang H, et al. Chemical composition of precipitation in a forest area of Chongqing, Southwest China. Water Air and Soil Pollut., 1996, 90: 407~415.
- [5] Smith W H. Effect of acidic precipitation on Forest Ecosystems in North America. Acidic Precipitation, New York: Springer-Verlag New York, Inc., Vol. 2, 1989.
- [6] Ulrich B. Effects of acidic precipitation on Forest Ecosystem in Europe. Acidic Precipitation, New York: Springer-Verlag New York, Inc., Vol. 2, 1989.
- [7] Galloway J N. Acid deposition: Perspectives in time and space. Water Air and Soil Pollut., 1995, 85: 15~24.
- [8] 丁国安, 徐晓斌, 房秀梅, 等. 中国酸雨现状与发展趋势. 科学通报, 1997, 42(2): 169~173. Ding G A, Xu X B, Fang X M, et al. Status and developing trends of acid rain in China (In Chinese). Chinese Science Bulletin, 1997, 42(2): 169~173.
- [9] 中国科学院南京土壤研究所主编. 中国土壤. 北京: 科学出版社, 1978. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, ed. Chinese Soil (In Chinese). Beijing: Science Press, 1978.
- [10] 王敬华, 张效年, 于天仁. 华南红壤对酸雨敏感性的研究. 土壤学报, 1994, 31(4): 348~354. Wang J H, Zhang X N, Yu T R. Study on sensitivity of red soils to acid rain in South China (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1994, 31(4): 348~354.

- [11] 周修萍, 江静蓉, 梁伟, 等. 模拟酸雨对南方五种土壤理化性质的影响. 环境科学, 1989, 9(3): 6~ 12. Zhou X P, Jiang J R, Liang W, *et al*. Effects of Simulated acid rain on the physicochemical characteristics of five kinds of soil samples taken from South China (In Chinese). Environmental Science, 1989, 9(3): 6~ 12
- [12] Haartkainen H S. Soil response to acid percolation: Acid-base buffering and cation leaching. J. Environ. Qual., 1996, 25: 638~ 645
- [13] Liao B, Seip H M, Larssen T. Response of two Chinese forest soils to acidic inputs: Leaching experiment. Geoderma, 1997, 75: 53~ 73
- [14] Sparks D L. Potassium Dynamics in Soil. In: Steward B A. ed. Advances in Soil Science. New York: Springer-Verlag New York, Inc., 1987, 6: 1~ 62
- [15] Sparks D L. Kinetics of ionic reactions in clay minerals and soils. Advances in Agronomy, 1985, 38: 231~ 236
- [16] 徐明岗, 张一平, 孙本华. 土壤磷扩散规律及其能率特征的研究 III, 土壤磷扩散的动力学及能率特征. 土壤学报, 1998, 35(2): 202~ 209. Xu M G, Zhang Y P, Sun B H. Diffusion of phosphate in soils: Kinetics and energy characteristics (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1998, 35(2): 202~ 209
- [17] 林玉锁, 薛家华. 锌在石灰性土壤中的吸附动力学初步研究. 环境科学学报, 1989, 9(4): 144~ 148. Lin Y S, Xie J H. Kinetics of Zn adsorption in calcareous soils (In Chinese). Acta Scientiarum Circumstantiae, 1989, 9(4): 144~ 148
- [18] 鲁如坤主编. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999. 13~ 14, 24~ 26, 60~ 69, 107~ 108, 278~ 282. Lu R K. ed. The Analytical Methods of Soil Agricultural Chemistry (In Chinese). Beijing: Chinese Agricultural Sci. & Tech. Press, 1999. 13~ 14, 24~ 26, 60~ 69, 107~ 108, 278~ 282
- [19] 李学垣主编. 土壤化学. 北京: 高等教育出版社, 2001. 280~ 315. Li X Y. ed. Soil Chemistry (In Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2001. 280~ 315
- [20] Griffin R A, Jurinak J J. Test of a new model for the kinetics of adsorption-desorption process. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1973, 37: 869~ 872
- [21] Lindsay W L. Chemical Equilibria in Soils. New York: John Wiley & Sons, 1979. 57~ 77
- [22] Yu T R. ed. Chemistry of Variable Charge Soils. New York: Oxford University Press, 1997. 339~ 367

ENERGEE CHARACTERISTICS OF REACTION KINETICS OF $H^+ - Ca^{2+}$ ON RED SOIL SURFACE UNDER ACIDIC CONDITIONS

Wang Daizhang^{1,2} Jiang Xin¹ He Jizheng² Bian Yongrong¹ Wang Fang¹

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

(2 College of Resources and Environmental Chemistry, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract Energy characteristics of the reaction kinetics of $H^+ - Ca^{2+}$ on red soil surface under acidic conditions were investigated by using a home-made dynamic device. The results showed that Ca^{2+} adsorption could be divided into rapid and slow reactions. The maximal Ca^{2+} adsorption fitted by the first order equation remarkably decreased with increase in acidity and reached equilibrium in advance with increase in temperature. A two-constant equation could be used to describe unevenness of the energy distribution of Ca^{2+} adsorption on the sites of the soil surface. Activation energy (E_b^*) of Ca^{2+} diffusion was calculated by using b value of the rate constant of Parabolic Diffusion Low and increased with increase in acidity, which reflected that the energy barrier to be overcome by Ca^{2+} diffusion would rise up and the rate of diffusion in Ca^{2+} adsorption decrease accordingly. Enthalpy of activation (ΔH^*) was positive in value and rising temperature could contribute to Ca^{2+} diffusion. Entropy of activation (ΔS^*) was negative in all cases, suggesting that system could improve its degree of order. pH of effluent drastically dropped when the influent solution was pH 4.5 and pH 5.6. H^+ release could be best described by the first order equation and the power function equation, which were followed by Elovich equation, Parabolic Diffusion Low and zero order equation. Energy barrier to be overcome by H^+ (Al^{3+}) diffusion in pH 5.6 treatment was lower than that in pH 4.5 treatment. ΔH^* values of H^+ diffusion were positive indicating an endothermic reaction and the increase in temperature speeded up H^+ diffusion. There was the consumption process of H^+ ion by using influent of pH 3.5, which was attributed to soil buffer mechanism and specific adsorption of SO_4^{2-} . The energy of activation of H^+ consumption was lower than that of H^+ release, showing that more H^+ was diffused to the surface of soil particles than H^+ released to bulk solution when the amount of H^+ in the bulk solution exceeded a certain quantity. H^+ consumption was rapid at the initial stage of the reaction. ΔH^* of H^+ consumption, in comparison with that of H^+ release, could contribute to H^+ adsorption. Since H^+ dissolution of minerals became a controlling process, it could be best described by Elovich equation and Parabolic Diffusion Low.

Key words Soil acidification; Surface reaction kinetics; Ion diffusion; Soil buffer mechanism; Energy characteristics