

红壤对铝锰离子的吸附特征

V. 稀溶液中铝锰离子的交换吸附行为

雷璞 潘映华 李九玉

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要 研究了贴近自然的稀溶液条件下铝、锰离子交换吸附的行为, 结果是: 铝、锰与钙、钾离子的交换吸附仍符合一般的离子交换规律, 但也不遵守比例定律。讨论了代入量/代出量的摩尔比 < 1 时的交换吸附、临界点及其机理。对 k 、 K 、 $1/n$ 、 r 进行了表述, 其中 k 偏高, K 则偏低。从热力学角度进一步论证了红壤铝质化即酸化的自然趋势, 并揭示了钙与铝、钾离子交换吸附的能量特征。

关键词 红壤酸化; 稀溶液; 标准自由能; 自发过程

中图分类号 S153.3 **文献标识码** A

前文^[1-4]指出, 对于涉及铝、锰离子参与交换反应的平衡体系, 代入量/代出量的摩尔比皆大于1, 即代入量大于代出量; 同时发现, 该摩尔比随平衡溶液浓度的降低而递减。进一步研究摩尔比趋向于1甚至更低的交换吸附过程及其机理, 应该是本研究的延伸, 可更全面认识铝、锰离子的化学本性, 并深入揭示红壤对其吸附的特征。在自然条件下, 原位测定的红壤 pH 范围一般为4~6.5, 多在4~5左右, 氢、铝离子浓度分别约为 $10 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 和 $2.56 \times 10^{-3} \sim 1.12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 若采用pH和氢、铝离子浓度与之相当的 AlCl_3 稀溶液作为提取液, 则应可贴近实际的红壤酸性环境, 试验结果将更具客观真实性。因此, 本文的目的在于, 从理论上阐明稀溶液条件下特别是摩尔比 < 1 时铝、锰离子交换吸附的行为、机理及其热力学特点, 同时为红壤可持续利用, 合理抉择复盐基、中和土壤酸度的措施提供贴近自然的参考依据^[5-8]。

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, 提纯, 用 $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 和 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ 按前文^[1]所述步骤处理, 制成钙质或钾质砖红壤、红壤和膨润土。

分别配备 AlCl_3 、 MnCl_2 、 CaCl_2 浓度为 $6.8 \times$

10^{-3} 、 3.4×10^{-3} 、 1.7×10^{-3} 、 8.5×10^{-4} 、 $4.3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (离子加入量分别为17.9、8.95、4.48、2.24、1.12 cmol kg^{-1})的稀溶液, 用于提取砖红壤和红壤。配备浓度为 3.6×10^{-2} 、 1.8×10^{-2} 、 9.0×10^{-3} 、 4.5×10^{-3} 、 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (离子加入量分别为102.0、51.0、25.5、12.8、6.40 cmol kg^{-1})的 AlCl_3 稀溶液, 用于提取膨润土。

称取土样各4 g, 膨润土2 g, 分别以1:25土水质量比按对称值加入与饱和离子相异的上述溶液, 在25℃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, 方法如前文^[1]。

2 结果与讨论

2.1 稀溶液条件下的非等当量交换

从表1和表2可以看出, 在稀溶液中铝、锰与钙、钾离子的交换吸附也符合一般的离子交换规律, 即铝、锰离子的代入量和所代出的钙、钾离子量随其加入量的增加而递增, 代入量占加入量的百分数则递减。例如在钾质砖红壤中分别加入17.9、4.48和1.12 cmol(1 000 g土, 下同)铝时, 代入量分别为10.2、4.36和1.10 cmol, 占加入量的57.0%、97.3%和98.2%, 代出的钙离子相应为6.80、3.91和1.74 cmol, 但也不遵守比例定律。在交换能和吸附能上, 一定加入量范围内仍以铝离子为最大, 依次为锰和

钙离子,例如当它们的加入量相同或相近时,铝离子的代入量(吸附能力)远较锰离子者为高,更甚于钙离子,其所代出的钙或钾离子量(交换能力)也循此次序。对于不同固相体系,铝离子的交换能和吸附能有异,例如在钙质砖红壤、红壤和膨润土中,17.9、17.9和102.0 cmol 铝离子代出的钙离子分别为6.80、6.55和55.5 cmol,其代入量占加入量的百分数分别为57.0%、40.2%和59.7%。表1和表2还表明,涉及铝或锰离子参与反应的体系,在一定离子

加入量范围内,摩尔比大于1,并随固相、电解质种类和加入量的不同而异。例如Al+ Ca- 砖红壤体系(铝离子与钙质砖红壤平衡,下同)的比值大于Al+ Ca- 红壤或Al+ Ca- 膨润土者。Al+ K- 砖红壤或Al+ K- 红壤体系的比值较Mn+ K- 砖红壤、Ca+ K- 砖红壤或Mn+ K- 红壤, Ca+ K- 红壤者为大。铝离子加入量17.9 cmol的Ca- 砖红壤体系的比值为1.50,而加入量4.48 cmol的体系则为1.12,比值随加入量的降低而递减,上述结果与前文^[1~4]一致。

表1 铝离子在钙质固相中的交换吸附

Table 1 Exchange adsorption of aluminium ion in different Ca solid phases

| 固相 Solid phase | 离子加入量 Ion added | | 代入量 Adsorbed (1/z cmol kg ⁻¹) | 代入百分数 Percentage (%) | 代出量 Displaced (1/z cmol kg ⁻¹) | 非电性吸附 Nonelectr. adsorption (1/z cmol kg ⁻¹) | 代入量/代出量 Adsorption/ Displaced |
|-----------------------|--------------------|---|---|----------------------------|--|---|-------------------------------------|
| | 离子 Ion | 加入量 Added ¹⁾ (1/z cmol kg ⁻¹) | | | | | |
| 钙质砖红壤 Ca-laterite | 铝 Al | 17.9 | 10.2 | 57.0 | 6.80 | 3.40 | 1.50 |
| | | 8.95 | 7.86 | 87.8 | 6.07 | 1.79 | 1.29 |
| | | 4.48 | 4.36 | 97.3 | 3.91 | 0.45 | 1.12 |
| | | 2.24 | 2.20 | 98.2 | 2.52 | -0.32 | 0.87 |
| 钙质红壤 Ca-red soil | 铝 Al | 17.9 | 7.19 | 40.2 | 6.55 | 0.64 | 1.10 |
| | | 8.95 | 6.68 | 74.6 | 6.06 | 0.62 | 1.10 |
| | | 4.48 | 4.25 | 94.9 | 4.33 | -0.08 | 0.98 |
| | | 2.24 | 2.15 | 96.0 | 2.17 | -0.02 | 0.99 |
| 钙质膨润土 Ca-bentonite | 铝 Al | 102.0 | 60.9 | 59.7 | 55.5 | 5.40 | 1.10 |
| | | 51.0 | 45.8 | 90.0 | 43.2 | 2.60 | 1.06 |
| | | 25.5 | 24.6 | 96.4 | 23.4 | 1.20 | 1.05 |
| | | 12.8 | 12.4 | 96.9 | 12.1 | 0.30 | 1.03 |
| | 6.40 | 6.21 | 97.0 | 6.18 | 0.02 | 1.01 | |

1) z 为离子价数 z—Ionic valence number

值得注意的是,当将加入量减至一定时,代入量/代出量的摩尔比降至<1,非电性吸附量出现负值。如以摩尔比等于1为反应的转折点,则该点的临界加入量可因固相和离子种类而变,例如Al+ Ca- 砖红壤体系为4.48~2.24 cmol, Ca- 红壤体系8.95~4.48 cmol, Ca- 膨润土则似乎不存在转折点。Al+ K- 砖红壤、Al+ K- 红壤体系摩尔比的临界加入量也较Mn+ K- 砖红壤、Mn+ K- 红壤和Ca+ K- 砖红壤、Ca+ K- 红壤体系为低,前者受制于不同固相的表面性质,后者则与不同离子的吸附能相关^[1~4]。尽管摩尔比如此变化,但体系的交换反应仍决定于

电性吸附,专性吸附和物理吸附,而对于钙、钾离子对的交换吸附,仅当溶液浓度较高时才表现为电性吸附,摩尔比在1.00左右,稀溶液时则为0.91~0.68,看来,钙、钾离子对的等当量交换也是有条件的。

2.2 代入量/代出量摩尔比<1的反应机理

代入量/代出量摩尔比<1的交换反应实际是其>1时的逆过程,其机理可能是,稀溶液中的铝离子可进一步水解^[5,9]:

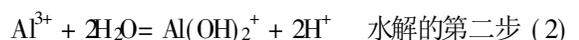
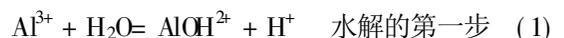


表 2 铝、锰、钙离子在钾质砖红壤、红壤中的交换吸附

Table 2 Exchange adsorption of aluminium, manganoous, and calcium ions in K-laterite and K-red soil

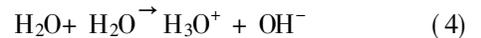
| 固相 Solid phase | 离子加入量 Ion added | | 代入量 Adsorbed (1/z cmol kg ⁻¹) | 代入百分数 Percentage (%) | 代出量 Displaced (1/z cmol kg ⁻¹) | 非电性吸附 Nonelectr: adsorption (1/z cmol kg ⁻¹) | 代入量/ 代出量 Adsorption/ Displaced |
|----------------------|--------------------------|------------------------------|---|----------------------------|--|---|--------------------------------------|
| | 离子 | 加入量 Added ¹⁾ | | | | | |
| | Ion | (1/z cmol kg ⁻¹) | | | | | |
| 钾质砖红壤 K-laterite | 氯化铝 AlCl ₃ | 17.9 | 9.03 | 50.4 | 5.80 | 3.23 | 1.56 |
| | | 8.95 | 7.00 | 79.2 | 5.55 | 1.45 | 1.26 |
| | | 4.48 | 4.42 | 98.7 | 4.03 | 0.39 | 1.10 |
| | | 2.24 | 2.20 | 99.1 | 2.21 | 0.01 | 1.00 |
| | 氯化锰 MnCl ₂ | 1.12 | 1.10 | 99.1 | 1.41 | - 0.31 | 0.78 |
| | | 17.6 | 5.98 | 34.0 | 4.99 | 0.99 | 1.39 |
| | | 8.80 | 4.71 | 53.5 | 4.54 | 0.17 | 1.21 |
| | | 4.40 | 3.67 | 85.4 | 3.66 | 0.01 | 1.00 |
| | 氯化钙 CaCl ₂ | 2.20 | 2.19 | 99.5 | 2.39 | - 0.20 | 0.92 |
| | | 1.10 | 1.11 | 100.0 | 1.53 | - 0.42 | 0.73 |
| | | 17.6 | 5.07 | 29.0 | 4.80 | 0.27 | 1.06 |
| | | 8.80 | 4.68 | 53.2 | 4.38 | 0.30 | 1.07 |
| | | 4.40 | 3.57 | 97.5 | 3.66 | - 0.09 | 0.98 |
| | | 2.20 | 2.10 | 99.4 | 2.30 | - 0.20 | 0.91 |
| 钾质红壤 K-red soil | 氯化铝 AlCl ₃ | 1.10 | — | — | 1.54 | — | — |
| | | 17.9 | 4.94 | 27.6 | 4.43 | 0.51 | 1.12 |
| | | 8.95 | 4.77 | 53.3 | 4.18 | 0.59 | 1.14 |
| | | 4.48 | 4.00 | 89.3 | 3.62 | 0.38 | 1.11 |
| | 氯化锰 MnCl ₂ | 2.24 | 2.14 | 97.3 | 2.31 | - 0.17 | 0.93 |
| | | 1.12 | 1.05 | 95.5 | 1.56 | - 0.51 | 0.67 |
| | | 17.6 | 4.10 | 23.3 | 3.72 | 0.38 | 1.10 |
| | | 8.80 | 3.05 | 34.7 | 3.32 | 0.27 | 0.92 |
| | 氯化钙 CaCl ₂ | 4.40 | 2.58 | 58.6 | 2.93 | - 0.35 | 0.88 |
| | | 2.20 | 1.90 | 86.4 | 2.25 | - 0.35 | 0.84 |
| | | 1.10 | 1.07 | 97.3 | 1.60 | - 0.53 | 0.67 |
| | | 17.6 | 3.84 | 21.8 | 3.61 | 0.23 | 1.06 |
| | | 8.80 | 3.48 | 40.0 | 3.37 | 0.17 | 1.03 |
| | | 4.40 | 2.83 | 64.3 | 2.93 | - 0.10 | 0.97 |
| | 2.20 | 1.95 | 88.6 | 2.28 | - 0.33 | 0.86 | |
| | 1.10 | 1.04 | 94.5 | 1.54 | - 0.50 | 0.68 | |

1) z 为离子价数 z —Ionic valence number

根据铝离子的化学性质,它和这一类型的其他盐类一样,其水解程度是伴随盐浓度的减小而增加的,在稀溶液中应具有更大的水解度,使溶液的氢离子增加,而氢离子以其特殊的化学活性交换固相表面的吸附性钙离子,铝离子则形成羟基铝或中性氢氧化铝,以致钙离子代出量大于铝离子的代入量^[6, 8]。试验也证明,此时平衡溶液的 pH 有所升高。

对于 Mn+ K- 固相体系的摩尔比 < 1,也可以上述机理解释。

Ca+ K- 固相体系的摩尔比 < 1,则可能在溶液本身,因水的自动离解而产生氢离子,如下所示:



虽然氢离子离解量很低 ($10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$),但由于反应可逆,可源源不断产生氢离子,并与钙离子竞争交换固相表面的钾离子而致后者代出量高于钙离子代入量。

实际上,在自然界,土壤中的氢离子来源于许多渠道,同时钙离子扩散速率及其吸附量随酸度增大

而降低的研究结果也支持了这个设想^[5-7]。

2.3 稀溶液条件下的非电性吸附

用 Gapon 公式和最小二乘法分别计算了反应的表现平衡常数 k 和其他相关参数 r 、 K 和 $1/n$ ^[9]。

(1) 表现平衡常数 k 。由表 3 看出, 在三种固相中以砖红壤体系的 k 值最大, 依次为红壤、膨润土体系, 其平均值分别为 3.84、3.64、2.50, 均高于前文^[2-4]中者, 从 Gapon 公式分析, k 值既受制于离子吸附量、代出量及其价数, 还决定于离子加入量, 稀溶液条件下离子加入量的影响则更为明显, 实际上, 铝离子参与反应的平衡体系的 k 值是随溶液浓度增大而递增的^[2-4, 9]。不同固相体系的 k 值主要决定于不同固相的表面性质, 砖红壤、红壤体系的 k 值大于膨润土, 是由于前者表面具有水合氧化物型的亲水极性表面(M-OH), 大量铝离子及其水解产物

被吸附, 并同时代出大量钙、钾离子所致^[4]。表 3 也显示, 铝离子参与反应的平衡体系的 k 值大于锰、钙离子参与的平衡体系, 表现了不同离子在同一固相体系和同一离子在不同固相体系中的差异。由此可知, 稀溶液条件下 k 值的影响因素同样是多方面的, 也不可能获得稳定的表现平衡常数, 结果与前文同^[2-4]。

(2) 相关系数 r 、吸附强度 K 和 $1/n$ 。从表 4 可见, 稀溶液条件下的非电性吸附量与平衡液中离子量的相关性良好, r 多在 0.99~1.00。砖红壤对铝离子吸附的 K 值较红壤和膨润土者为大, 也大于红壤对锰、钙离子吸附的 K 值, 例如砖红壤吸附铝、锰、钙离子的 K 值分别为 1.01、0.28 和 0.27, 红壤则为 0.40、0.11 和 0.24。这些结果趋向与前文同^[2-4], 唯其中 K 偏低, 可能由于稀溶液中固相单位表面对离子的吸附有所减弱所致。

表 3 铝、锰、钙离子交换吸附的平衡常数

Table 3 Equilibrium constants of exchange-adsorption for aluminium, manganese and calcium ions

| 固相 Solid phase | 电解质 Electrolyte | 浓度 Concentration (mol L ⁻¹) | 代入量 Adsorbed ¹⁾ (1/z cmol kg ⁻¹) | 代出量 Displaced (1/z cmol kg ⁻¹) | 平衡常数平均值 Average of equilibrium constants |
|--------------------|-----------------------|---|---|--|--|
| 钙质砖红壤 Ca-laterite | 氯化铝 AlCl ₃ | 4.3 × 10 ⁻⁴ ~ 6.8 × 10 ⁻³ | 1.10~ 10.2 | 1.74~ 6.80 | 3.84 |
| 钙质红壤 Ca-red soil | | 4.3 × 10 ⁻⁴ ~ 6.8 × 10 ⁻³ | 1.05~ 7.28 | 1.32~ 6.55 | 3.64 |
| 钙质膨润土 Ca-bentonite | | 2.3 × 10 ⁻³ ~ 3.6 × 10 ⁻² | 6.21~ 60.9 | 6.18~ 55.5 | 2.50 |
| 钾质砖红壤 K-laterite | 氯化铝 AlCl ₃ | 4.3 × 10 ⁻⁴ ~ 6.8 × 10 ⁻³ | 1.10~ 9.03 | 1.4~ 5.80 | 34.50 |
| | 氯化锰 MnCl ₂ | 4.3 × 10 ⁻⁴ ~ 6.8 × 10 ⁻³ | 1.11~ 5.98 | 1.58~ 4.99 | 4.63 |
| | 氯化钙 CaCl ₂ | 4.3 × 10 ⁻³ ~ 6.8 × 10 ⁻³ | 2.10~ 5.07 | 2.30~ 4.80 | 3.93 |
| 钾质红壤 K-red soil | 氯化铝 AlCl ₃ | 4.3 × 10 ⁻⁴ ~ 6.8 × 10 ⁻³ | 1.05~ 4.94 | 1.57~ 4.43 | 2.38 |
| | 氯化锰 MnCl ₂ | 4.3 × 10 ⁻⁴ ~ 6.8 × 10 ⁻³ | 1.07~ 4.10 | 1.60~ 3.72 | 1.48 |
| | 氯化钙 CaCl ₂ | 4.3 × 10 ⁻³ ~ 6.8 × 10 ⁻³ | 11.04~ 31.84 | 11.54~ 31.61 | 11.40 |

1) z 为离子价数 z) Ionic valence number

2.14 标准自由能变化(ΔF)

由表 5 看出, ΔF 随电解质的浓度和 k 值的降低而减少, 且多为负值, 在 Al+ Ca- 砖红壤、Al+ Ca- 红壤和 Al+ Ca- 膨润土体系中, ΔF 均值分别为 -3170、-2700 和 -2230 J mol⁻¹, 表明砖红壤、红壤中铝对钙离子交换反应的自发程度仍较膨润土者为强。比较铝、锰和钙离子与钾质固相体系, 以 Al+ K- 砖红壤和 Al+ K- 红壤体系的 ΔF 最大, 其交换反应的自发倾向大于 Mn+ K- 或 Ca+ K- 固相体系, 也与前文^[2-4]结果一致。因此认为, 稀溶液条件下铝交换钙、钾离子的标准自由能变化进一步从热力学论证了红壤铝质化即红壤

酸化的自然过程及其对钙、钾离子解吸淋失的后果, 特别是对于酸雨地区, 土壤中的氢离子增多, 更有可能加速氢铝转化和土壤铝质化的进程^[5, 10-12]。由表 5 还可见, Ca+ K- 砖红壤和 Ca+ K- 红壤体系的 ΔF 均值为 -3310 J mol⁻¹ 和 -740 J mol⁻¹, 而当电解质浓度为 0.016~0.032 mol l⁻¹ 时, 则为 1270 J mol⁻¹ 和 1310 J mol⁻¹, 前文^[2]中 Ca+ Al- 砖红壤和 Ca+ Al- 红壤体系的 ΔF 甚至高达 5110 J mol⁻¹ 和 4090 J mol⁻¹, 前者交换反应为自发过程, 后者反应需要克服能垒, 尤以钙交换铝离子为甚, 反映了不同情况下钙与铝、钾离子交换反应的难易、程度和方向^[2-4, 13-15]。

表 4 铝、锰离子非电性吸附的 Freundlich 方程 K 、 $1/n$ 和 r Table 4 K , $1/n$ and r of nonelectrical adsorption for aluminium and manganese ions in Freundlich equation

| 固相 Solid phase | 电解质 Electrolyte | K | $1/n$ | r |
|--------------------|--------------------|-------|-------|------|
| 钙质砖红壤 Ca-laterite | 氯化铝 $AlCl_3$ | 11.40 | 0.148 | 0.99 |
| 钙质红壤 Ca-red soil | | 0.25 | 0.156 | 0.99 |
| 钙质膨润土 Ca-bentonite | | 11.01 | 0.106 | 0.99 |
| 钾质砖红壤 K-laterite | 氯化铝 $AlCl_3$ | 11.01 | 0.121 | 1.00 |
| | 氯化锰 $MnCl_2$ | 0.28 | 0.124 | 0.1 |
| | 氯化钙 $CaCl_2$ | 0.27 | 0.123 | 0.95 |
| | 氯化铝 $AlCl_3$ | 0.40 | 0.109 | 1.00 |
| 钾质红壤 K-red soil | 氯化锰 $MnCl_2$ | 0.11 | 0.149 | 0.85 |
| | 氯化钙 $CaCl_2$ | 0.24 | 0.187 | 1.00 |

表 5 铝、锰、钙、钾离子交换吸附的标准自由能的变化

Table 5 Changes in standard free energy of exchange adsorption of aluminium, manganese, calcium and potassium ions

| 固相 Solid phase | 电解质 Electrolyte | 浓度 Concentration ($mol L^{-1}$) | 平衡常数 Equilibrium constants | 标准自由能 Standard free energy ($J mol^{-1}$) | 平均值 Average ($J mol^{-1}$) | | |
|--------------------|--------------------|---|----------------------------------|---|------------------------------------|----------------|--------|
| 钙质砖红壤 Ca-laterite | 氯化铝 $AlCl_3$ | $61.8 @ 10^{-3} \sim 81.6 @ 10^{-4}$ | 61.16 | -4.510 | | | |
| | | | 31.94 | -3.400 | | | |
| | | | 21.98 | -2.710 | | | |
| | | | 21.29 | -2.050 | -3.170 | | |
| 钙质红壤 Ca-red soil | 氯化铝 $AlCl_3$ | $61.8 @ 10^{-3} \sim 81.6 @ 10^{-4}$ | 71.14 | -4.870 | | | |
| | | | 41.03 | -3.450 | | | |
| | | | 21.11 | -1.850 | | | |
| | | | 11.28 | -0.610 | -2.700 | | |
| 钙质膨润土 Ca-bentonite | 氯化铝 $AlCl_3$ | $31.6 @ 10^{-2} \sim 21.3 @ 10^{-3}$ | 21.58 | -2.360 | | | |
| | | | 21.99 | -2.720 | | | |
| | | | 21.91 | -2.650 | | | |
| | | | 21.33 | -2.100 | | | |
| 钾质砖红壤 K-laterite | 氯化铝 $AlCl_3$ | $61.8 @ 10^{-3} \sim 41.3 @ 10^{-4}$ | 11.71 | -1.310 | -2.230 | | |
| | | | 41.90~11.29 | -9.650~ -630 | -4.790 | | |
| | | | 氯化锰 $MnCl_2$ | $61.8 @ 10^{-3} \sim 41.3 @ 10^{-4}$ | 61.29~41.18 | -4.560~ -3.550 | -3.900 |
| | | | 氯化钙 $CaCl_2$ | $61.8 @ 10^{-3} \sim 41.3 @ 10^{-4}$ | 41.02~31.24 | -3.450~ -2.910 | -3.310 |
| 钾质红壤 K-red soil | 氯化铝 $AlCl_3$ | $31.2 @ 10^{-2} \sim 11.6 @ 10^{-2}$ | 01.70 | 1.270 | 1.270 | | |
| | | | 31.59~01.94 | -3.170~ -170 | -1.920 | | |
| | | | 氯化锰 $MnCl_2$ | $61.8 @ 10^{-3} \sim 41.3 @ 10^{-4}$ | 21.35~11.03 | -2.120~ -70 | -830 |
| | | | 氯化钙 $CaCl_2$ | $61.8 @ 10^{-3} \sim 41.3 @ 10^{-4}$ | 11.88~01.93 | -1.560~ -180 | -740 |
| | | | 01.59~01.60 | 1.310~1.270 | 1.290 | | |

3 结 论

稀溶液条件下铝、锰与钙、钾离子的交换吸附仍符合一般的离子交换规律,但也不遵守比例定律。

一定离子加入量范围内代入量/代出量摩尔比仍大于1,且随加入量和固相的不同而变。当加入量减至一定时,比值可通过1降至更低,转折点的临界加入量因固相和离子种类不同而异。电性吸附、专性吸附和物理吸附并存,共同制约交换吸附反应。

k 值远较前文中者为高,稀溶液条件下离子加入量对 k 值的影响相对更为明显。在土壤与离子的交换吸附反应中也不可能获得稳定的表观平衡常数。

涉及铝、锰离子参与反应的摩尔比 < 1 ,设想是由于铝、锰离子进一步水解,形成羟基化合物或中性氢氧化物分子,使溶液的氢离子浓度增大,并参与交换固相表面的吸附性钙所致。对于钙交换钾离子的摩尔比 < 1 ,则可能是因为水的自动离解释出的氢离子在竞争吸附中排斥钙离子使钾离子解吸。钙、钾离子对的等当量交换似有条件的。

稀溶液条件下体系的标准自由能变化皆为负值,其中以铝交换钙、钾离子者最大,反应的不可逆自发倾向最强,进一步从热力学论证了贴近田间条件下红壤铝质化即酸化的自然趋势和钙、钾离子解吸淋失的后果,这一过程在酸雨地区将更为突出^[11~12]。进一步研究不同浓度下,钙交换铝、钾离子反应的自由能变化将有助于阐明中和红壤酸度的复盐基过程^[13~15]。

致谢 本工作于多年前完成, ,

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):561~567. Ding C P, Pan Y H. Exchange adsorption characteristics of aluminium and manganous ions by red soils . Nonequivalent exchange of aluminium and manganous ions (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2002, 39(4): 561~ 567
- [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):563~565. Ding C P, Pan Y H. Exchange adsorption characteristics of aluminium and manganous ions by red soils . Nonelectrostatic adsorption of aluminium and manganous ions (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(4): 563~ 565
- [3] 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):259~264. Ding C P, Pan Y H. Exchange adsorption characteristics of aluminium and manganous ions by red soils . Exchange-adsorption of aluminium and manganous ions (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2004, 41(2): 259~ 264
- [4] 丁昌璞,潘映华.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.土壤学报,2005,42(1):64~69. Ding C P, Pan Y H. Exchange-adsorption characteristics of aluminium and manganous ions by red soils . Chemical phenomenon for exchange of calcium/potassium ion by aluminium/manganous ions (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2005, 42(1): 64~ 69
- [5] 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
- [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,1996.39~66,67~87,209~225,226~251,294~331. 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, 209~ 225, 226~ 251, 294~ 331
- [7] 王代长,蒋新,贺纪正,等.酸性条件下 H^+-Ca^{2+} 在红壤表面反应的能量特征.土壤学报,2004,41(4):536~543. Wang D Z, Jiang X, He J Z, et al. Energy characteristics of reaction kinetics of H^+-Ca^{2+} on red soil surface under acidic conditions (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2004, 41(4): 536~ 543
- [8] Zhang F S, Zhang X N, Yu T R. Reaction of hydrogen ion with variable charge soils I. Mechanisms of reaction. Soil Science, 1991, 151(6): 436~ 443
- [9] 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,1976.222~257,328~353,481~521. Yu T R, et al. eds. Electrochemical Properties of Soils and Their Research Methods (Rev. Ed. In Chinese). Beijing: Science Press, 1976. 222~ 257, 328~ 353, 481~ 521
- [10] Tan K H. Principles of Soil Chemistry. New York: Marcel Dekker Inc, 1998. 519
- [11] 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 Science, 1997, 10(2): 1~ 7
- [12] 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 soil to acid rain in South China (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1994, 31(4): 348~ 354
- [13] Thomas G W, Hargrove W L. The chemistry of soil acidity. In: Adams F. ed. Soil Acidity and Liming. Madison, Amer. Soc. Agro., 1984. 3~56
- [14] Sposito G. ed. The Environmental Chemistry of Aluminium (2nd Ed). Boca Ration: CRC Press, Inc., 1996
- [15] 熊毅,李庆远主编.中国土壤.北京:科学出版社,1987.39~66,600~618. Xiong Y, Li Q K. eds. Soils of China (In Chinese). Beijing: Science Press, 1987. 39~ 66, 600~ 618

**EXCHANGE ADSORPTION CHARACTERISTICS OF ALUMINIUM AND
MANGANOUS IONS BY RED SOILS
. EXCHANGE ADSORPTION BEHAVIOURS OF ALUMINIUM AND MANGANOUS
IONS IN DILUTE SOLUTION**

Ding Changpu Pan Yinghua Li Jiuyu

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

Abstract A study on exchange-adsorption of aluminium and manganous ions under conditions close to the field was carried out. The principal results were shown as follows: The exchange-adsorption between aluminium / manganous and calcium / potassium ions acted still in accordance with the universal rule of ion exchange, but remained contradictory to the ratio law; The mechanisms of adsorbed / displaced mole ratio being less than 1 between aluminium / manganous and calcium / potassium ions and for exchange of potassium by calcium ion were discussed; Parameters k , r , $1/n$, K and ΔF were also explained, and in this regard k and K were much higher and lower in value respectively. In view of ΔF , the natural tendency of acidification as a result of aluminium transformation in red soils was further proved in thermodynamics, and the energy characteristics for exchange-adsorption of aluminium and potassium by calcium ion was revealed.

Key words Red soil acidification; Dilute solution; Standard free energy; Spontaneous process