

DOI: 10. 11766/trxb201311100523

可变电荷土壤中特殊化学现象及其微观 机制的研究进展*

徐仁扣[†] 李九玉 姜 军

(土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

摘 要 综述了近年来可变电荷土壤化学研究的进展, 着重总结了可变电荷土壤中的盐吸附、铁铝氧化物对土壤自然酸化的抑制作用和离子强度对离子专性吸附的影响等特殊化学现象及其微观机制的研究进展。用颗粒表面扩散层重叠导致有效电荷数量减小的原理解释了盐吸附现象和铁铝氧化物对土壤自然酸化的抑制作用。阐明了可变电荷土壤和矿物中介质离子强度影响离子专性吸附的机制, 用四层吸附模型解释了离子专性吸附随离子强度增大而增加的现象, 并根据胶体 zeta 电位随离子强度改变而变化的趋势进一步证明了离子强度增大使胶体专性吸附面上静电电位的绝对值减小, 是离子专性吸附随离子强度增大而增加的主要原因。带电颗粒表面双电层结构和双电层相互作用的深入研究, 有助于阐明可变电荷土壤中一些特殊化学现象的微观机理, 从而进一步完善土壤化学理论。

关键词 扩散双电层; 扩散层重叠; 专性吸附; 土壤酸化; 表面电荷; 表面电位

中图分类号 S153 **文献标识码** A

现代土壤学起源于欧洲, 发展于欧洲和北美, 这些地区位于温带, 主要分布恒电荷土壤。因此, 现代土壤化学理论主要建立在对温带地区恒电荷土壤研究的基础上。自 20 世纪 60 年代起, 人们逐渐注意到分布于热带和亚热带地区的土壤, 由于矿物风化程度高, 并含大量铁、铝氧化物, 这类土壤的化学性质与温带地区的恒电荷土壤有诸多不同特点。两类土壤的表面电荷性质存在明显差异。热带和亚热带地区的土壤表面不仅带负电荷, 还带有一定数量的正电荷, 且电荷数量随 pH 等环境条件的变化而变化, 因此称为可变电荷土壤^[1]。恒电荷土壤由于风化程度较低, 其黏土矿物组成以 2: 1 型矿物为主, 且铁、铝氧化物含量很低, 因此这类土壤表面带大量负电荷, 基本不带正电荷, 而且来源于土壤无机组分的电荷, 其数量随环境条件的变化比较小。由于可变电荷土壤颗粒表面既带负电荷, 又带有一定量的正电荷, 因此可以分别形成以负电荷为中心的扩散双电层和以正电和为中心的扩散双电层。而恒电荷土壤颗粒表面仅形成以负电荷为中心的扩散双电层。

自 1981 年国际土壤学会在新西兰召开可变电荷的土壤国际会议以后, 国内外对可变电荷土壤的化学性质都开展了大量的研究, 在土壤的表面电荷特征、土壤与各类离子的表面反应及机制、土壤酸度和土壤氧化还原过程等方面取得了大量研究成果, 除发表大量研究论文外, 还出版了一系列学术专著^[2-4], 一些综述性论文也对相关研究进展予以总结和介绍^[5-8]。虽然过去几十年对可变电荷土壤化学特征的研究已取得重要进展, 但仍有很多不了解或不甚清楚的问题, 特别是对其中一些特殊的化学现象无法用传统的化学理论解释。近年来, 随着对扩散双电层结构及可变电荷土壤中带相反电荷胶体颗粒表面双电层相互作用研究的深入, 可变电荷土壤中一些特殊的化学现象产生的机制逐步得到阐明, 本文对此作综述介绍。

1 可变电荷土壤中的盐吸附和阳离子解吸现象与胶体扩散层重叠

1.1 可变电荷土壤中的盐吸附现象

盐吸附的定义为来自中性盐的等量阳离子和

* 国家自然科学基金项目(41230855)和中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KZCX2-EW-405)资助

[†] 通讯作者, E-mail: rkxu@issas.ac.cn

作者简介: 徐仁扣(1965—), 男, 博士, 研究员, 主要从事土壤表面电化学和土壤酸度与酸化研究

收稿日期: 2013-11-10; 收到修稿日期: 2013-11-24

阴离子被土壤同时吸附而没有其他离子释放的现象,是可变电荷土壤中普遍存在的现象。当用 NaCl、CsCl、NaNO₃、Ca(NO₃)₂ 等盐溶液对可变电荷土壤的土柱进行淋溶实验时,在实验开始阶段的淋出液中,阴、阳离子的浓度和溶液电导率均较初始溶液低得多^[9-11],说明土壤中发生了盐吸附。但这一现象无法用传统的离子交换理论来解释。因为 Na⁺、Cs⁺、Ca²⁺、Cl⁻ 和 NO₃⁻ 在土壤中主要发生电性吸附,电性吸附过程是通过离子交换反应实现的。按照离子交换反应的原理,Na⁺、Cs⁺、Ca²⁺ 与土壤表面负电荷位上的其他阳离子发生离子交换而被吸附,Cl⁻ 和 NO₃⁻ 则与土壤正电荷位上的其他阴离子发生交换而被吸附,反应过程中应该有等量的阳离子和阴离子释放进入溶液中,溶液的电导率不应该显著减小。

研究者们提出各种机制来解释盐吸附现象,但均存在一定的局限性。Alva 和 Sumner^[12] 研究土壤对 CaSO₄ 的盐吸附时认为土壤对 SO₄²⁻ 的专性吸附增加了土壤表面的负电荷,从而增加土壤对 Ca²⁺ 的吸附。Pearce 和 Sumner^[13] 认为形成沉淀也是 CaSO₄ 产生表观盐吸附现象的原因。Ca²⁺ 与土壤表面的交换性 Al³⁺ 发生离子交换反应,使 Al³⁺ 释放至土壤溶液中,铝离子与 SO₄²⁻ 形成沉淀 Al_x(OH)_y(SO₄)_z。但这两种机制均不能解释可变电荷土壤对 NaCl、CsCl、NaNO₃ 和 Ca(NO₃)₂ 等的盐吸附现象。

阴、阳离子形成离子对并被土壤吸附也被认为是盐吸附的主要机制^[14]。但离子对的形成需要一定的条件,如 CaSO₄⁰ 一般在盐溶液浓度大于 1 mmol L⁻¹ 时才能形成。离子对的吸附为物理吸附,与土壤表面的电荷状况无关,而且吸附于土壤表面的离子对不易解吸^[13]。因此离子对吸附也无法解释可变电荷土壤对 NaCl 和 NaNO₃ 等的盐吸附,因为这些盐的盐吸附是完全可逆的,吸附于土壤表面的阴、阳离子可以被去离子水完全解吸^[10-11]。Wada^[15] 在实验中发现 NaCl 在单一硅酸盐矿物和单一氢氧化铝体系中均不发生盐吸附,但当硅酸盐矿物与氢氧化铝混合后,NaCl 才可以在混合物表面发生盐吸附。他认为发生盐吸附时 Na⁺ 与硅酸盐矿物表面交换性 H⁺ 发生离子交换反应,Cl⁻ 与氢氧化铝表面的交换性 OH⁻ 发生离子交换反应,释放至溶液中的 H⁺ 和 OH⁻ 相互结合生成 H₂O,因此观测不到其他阴、阳离子释放至溶液中。但这一解释也存在不足,因为土壤和硅酸盐矿物表面的交换性酸主要为

交换性 Al³⁺,交换性 H⁺ 所占比例很小^[4]。

由此可见专性吸附、形成沉淀和离子对吸附等机制虽可解释可变电荷土壤对 CaSO₄ 的盐吸附现象,但不能很好地解释土壤对 NaCl、CsCl、NaNO₃ 和 Ca(NO₃)₂ 等的盐吸附现象。

1.2 盐吸附与胶体扩散层重叠

Qafoku 等认为可变电荷土壤中带负电荷的土壤颗粒与带正电荷的土壤颗粒之间的相互作用是这类土壤中产生盐吸附现象的主要原因^[7,10]。可变电荷土壤中存在两种带电颗粒,硅酸盐矿物在通常的 pH 条件下带负电荷,铁、铝氧化物带正电荷。当这类土壤与电解质溶液接触时,在土壤表面分别形成以负电荷为中心和以正电荷为中心的扩散双电层。在土壤遭受强烈淋溶作用时,土壤中的可溶盐被淋失,土壤溶液的离子强度逐渐降低,土壤颗粒表面双电层的扩散层厚度逐渐增加。这时相邻的带相反电荷颗粒表面双电层的扩散层发生重叠作用,导致颗粒表面的部分正、负电荷相互抵消。因此,发生扩散层重叠作用时,尽管扩散层中没有足够的反号离子平衡颗粒表面的电荷,整个土体仍保持电中性状态^[10-11]。

向发生扩散层重叠的土壤中加入中性盐,来自中性盐的阳离子进入带负电荷颗粒表面双电层的扩散层中,阴离子进入带正电荷颗粒表面双电层的扩散层中,且由于介质离子强度增加,两种双电层的扩散层厚度均减小,扩散层重叠作用减弱甚至消失,土壤对中性盐产生盐吸附。盐吸附过程中,阴、阳离子分别以反号离子进入各自的扩散层,以平衡颗粒表面的电荷,替代了原先扩散层重叠作用的效应,因此这一过程中没有其他阴、阳离子释放至土壤溶液中,这是淋溶实验初始阶段淋出液电导率降低的原因^[10-11]。

当用去离子水淋洗已发生盐吸附的可变电荷土壤时,土壤溶液中可溶盐随水淋失,双电层扩散层中的反号离子逐步被移走,扩散层厚度增加,相邻的带相反电荷颗粒表面双电层的扩散层再次发生重叠。因此,可变电荷土壤中带相反电荷颗粒表面双电层扩散层重叠及可变电荷土壤对 NaCl 和 NaNO₃ 等的盐吸附作用均随土壤溶液离子强度的变化呈可逆变化,为可逆过程^[10-11]。带相反电荷颗粒表面扩散层重叠的假说很好地解释了可变电荷土壤中的盐吸附现象,但扩散层重叠假说还有待实验验证。

研究表明土壤溶液的离子强度和土壤铁、铝氧

化物的含量是影响可变电荷中扩散层重叠程度的主要因素,扩散层厚度随介质离子强度降低而增加,因此低离子强度导致较强的扩散层重叠作用。土壤溶液离子强度越低,土壤铁、铝氧化物含量越高,土壤表面所带正电荷越多,扩散层重叠程度越高,相应地盐吸附作用越强^[11]。盐吸附还与中性盐种类有关,采自云南昆明、由玄武岩发育的砖红壤对 NaNO_3 中 Na^+ 和 NO_3^- 的吸附量基本相等,表现为典型的盐吸附现象,但对 KNO_3 中 K^+ 的吸附量大于 NO_3^- 的吸附量,说明除盐吸附外, K^+ 还在土壤表面发生离子交换反应^[16]。这是因为 K^+ 的水合半径小于 Na^+ 的水合半径,土壤表面对 K^+ 的吸附亲和力大于 Na^+ 。

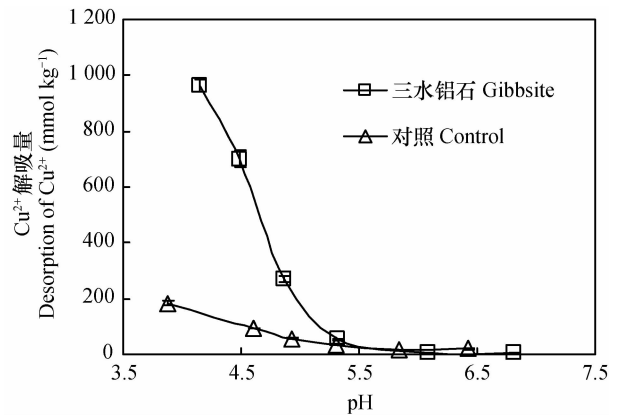
1.3 阳离子解吸与胶体扩散层重叠

带相反电荷颗粒表面双电层扩散层重叠导致土壤表面有效负电荷数量减少,将使土壤颗粒表面对阳离子的吸附亲和力减弱。研究表明,向土壤、膨润土和高岭石中添加氧化铁和氧化铝促进了土壤和矿物表面吸附的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 和 NH_4^+ 的解吸,且随着铁、铝氧化物添加量增加,阳离子的解吸量增加^[17-18]。铁、铝氧化物与土壤和矿物表面双电层扩散层重叠导致土壤和矿物表面有效负电荷数量减少是铁、铝氧化物促进这些阳离子解吸的主要原因。带相反电荷颗粒表面扩散层重叠也促进了吸附于土壤和矿物表面的重金属阳离子如 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的解吸^[19],增加这些重金属的活性和环境风险。随着体系 pH 的降低,铁、铝氧化物对重金属阳离子解吸的促进作用增强(图 1)。因为铁、铝氧化物表面正电荷数量随 pH 降低而增加,较多的正电荷导致较强的扩散层重叠作用,这是促进土壤和矿物表面重金属阳离子解吸的主要原因。

由于带相反电荷颗粒表面扩散层重叠为可逆过程,且扩散层重叠程度随颗粒表面电荷的增加而增强,因此可以通过合理施肥管理和调控土壤性质减小这种作用的不利影响。如采用少量、多次施肥可减少扩散层重叠引起的养分淋失。施用碱性改良剂提高酸性可变电荷土壤的 pH,降低土壤正电荷数量,减弱扩散层重叠作用;增施有机物料和有机肥提高土壤有机质含量,增加土壤负电荷数量,降低土壤正电荷数量,减弱扩散层重叠作用,可降低阳离子养分的淋失和重金属阳离子的解吸。

1.4 胶体扩散层重叠的实验验证

胶体悬液体系中的研究表明,当带负电荷的高岭石与带正电荷的 Fe/Al 氧化物共存时,由于



1 添加三水铝石对吸附于膨润土表面的 Cu^{2+} 解吸附的影响 (三水铝石的添加量为 200 g kg^{-1})

Fig. 1 Effect of gibbsite on desorption of Cu^{2+} adsorbed on bentonite (Gibbsite added at 200 g kg^{-1})

静电吸引作用,高岭石胶体颗粒与 Fe/Al 氧化物颗粒会相互靠近,导致高岭石表面以负电荷为中心的双电层扩散层与 Fe/Al 氧化物表面以正电荷为中心的双电层扩散层部分重叠^[20-21],使高岭石表面的有效负电荷密度降低^[21],体系的 zeta 电位向正值方向位移^[20-21]。在不同氧化物体系中,双电层相互作用强弱程度的大小顺序为:三水铝石 > 针铁矿 > 赤铁矿 > ($-\text{Al}_2\text{O}_3$, 这一顺序与这些氧化物表面所带正电荷数量的多少一致,说明氧化物表面的正电荷密度越高,双电层相互作用越强。胶体悬液体系中双电层的相互作用还随体系中 Fe/Al 氧化物含量的增加而增强,这是因为随着 Fe/Al 氧化物数量的增加,带正电荷的胶体颗粒数量增加。进一步的研究表明,双电层之间的重叠作用还导致混合体系等电点 (IEP) 升高。离子强度增加导致双电层扩散层厚度减小,使高岭石与铁、铝氧化物表面双电层之间的作用程度减弱。这一结果也反过来进一步证明,在悬液体系中带相反电荷的胶体颗粒表面扩散层确实存在重叠作用^[21]。

用相似的方法研究了悬液体系中土壤胶体与铁、铝氧化物的相互作用,结果表明加入针铁矿和 ($-\text{Al}_2\text{O}_3$ 使红壤和黄棕壤胶体体系的 zeta 电位向正值方向位移,说明带相反电荷的胶体颗粒表面双电层扩散层的相互重叠降低了土壤胶体表面的有效负电荷密度,证明了带相反电荷的胶体颗粒表面双电层的相互作用存在于实际土壤中^[22]。研究结果还表明 Cu^{2+} 在针铁矿表面的专性吸附导致表面正电荷数量增加,其与土壤胶体表面扩散层重叠作用增强;相反,磷酸根在针铁矿表面的专性吸附

导致表面正电荷数量减少,其与土壤胶体表面扩散层的重叠作用减弱^[22]。这一结果也再次说明颗粒表面电荷的符号和数量是影响带电颗粒表面扩散层重叠作用的关键因素。

用淋洗法和电渗析法验证了完整土体中扩散层的重叠作用。可变电荷土壤的有效阳离子交换量(ECEC)代表土壤在某一具体 pH 条件下表面所带负电荷的数量。将采自江西的红壤和采自南京的黄棕壤分别与人工合成的无定形氧化铝混合,然后用去离子水淋洗土壤与氧化铝的混合物,发现淋洗后土壤 ECEC 下降,且随着氧化铝添加量增加,ECEC 下降幅度增大^[19]。这些结果说明淋洗过程使土壤和氧化铝表面双电层扩散层的厚度增加,双电层发生重叠作用,导致土壤表面有效负电荷数量减少。将土壤与合成的氧化铁混合后进行电渗析

处理,也观察到类似现象^[23]。电渗析过程中土壤溶液中的阳离子移向阴极,阴离子移向阳极,土壤溶液离子强度逐渐下降,使土壤和氧化铁表面双电层扩散层厚度逐渐增加,扩散层发生重叠作用,从而导致土壤 ECEC 下降,土壤表面有效负电荷数量减少^[23]。将经过电渗析处理后的土壤与氧化铁的混合物样品分散在不同浓度电解质溶液中,土壤 ECEC 又逐渐增加,当电解质浓度增加到一定水平时,土壤 ECEC 完全恢复^[23]。这一结果进一步证明土壤中双电层扩散层重叠为可逆过程,随着介质离子强度增加,扩散层厚度减小,扩散层重叠作用减弱甚至消失,土壤表面的有效负电荷量增加,由于扩散层重叠而消失的土壤有效负电荷得以恢复。扩散层重叠随离子强度的可逆变化如图 2 所示。

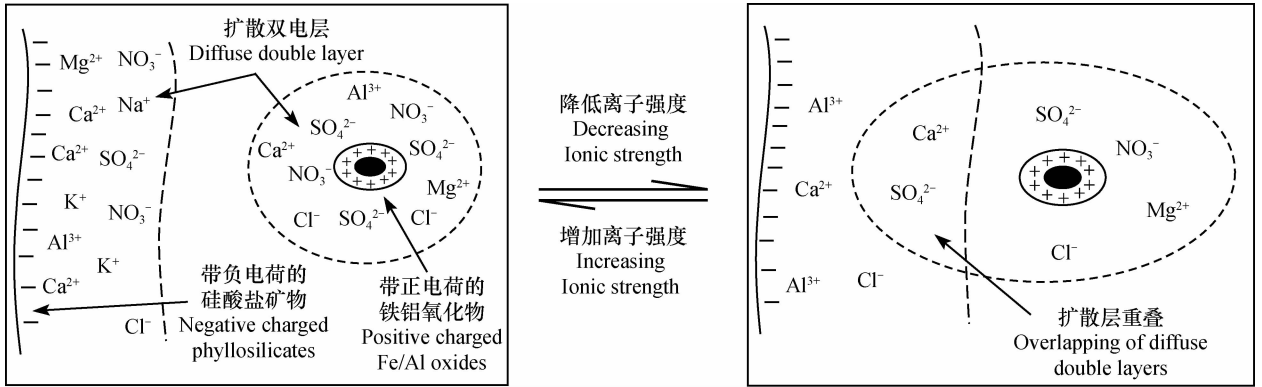


图 2 带相反电荷颗粒表面扩散层重叠随离子强度的可逆变化(a. 高离子强度;b. 低离子强度)^[24]

Fig. 1 Schematic diagram of coexistence status of oppositely charged phyllosilicates and Fe/Al oxides in soil suspension with high ionic strength (a) and low ionic strength (b)

模拟研究结果证明可变电荷土壤中由于同时存在带负电荷的硅酸盐矿物和带正电荷的铁铝氧化物,带相反电荷颗粒表面双电层的扩散层可以发生重叠作用,导致颗粒表面有效电荷数量减少。这些研究结果为 Qafoku 等^[7,10]提出的带相反电荷的可变电荷土壤颗粒表面扩散层重叠假说提供了依据。

2 可变电荷土壤中铁、铝氧化物对自然酸化的抑制作用及其机理

2.1 土壤 pH 与游离氧化铁含量的关系

当降雨量高于蒸发量时土壤中产生淋溶现象,土壤中的可溶性盐和土壤表面阳离子交换位上的盐基阳离子逐渐随水淋失,这些交换位被来自

H_2CO_3 和有机酸离解产生的 H^+ 占据,由于交换性 H^+ 不稳定,会自动与土壤矿物中的铝反应产生交换性 Al^{3+} ,土壤发生酸化。这一过程称为自然酸化过程^[25-26]。根据传统土壤酸化理论,土壤遭受淋溶作用越强烈,土壤酸化作用应越强。这一酸化理论可以很好地解释温带地区铁、铝氧化物含量较低的土壤的酸化现象。但对于热带和亚热带地区的可变电荷土壤,由于遭受强烈的淋溶作用,土壤矿物的风化程度和土壤发育程度较高。随着土壤发育程度提高,土壤铁、铝氧化物含量增加,土壤的自然酸化过程受到一定程度的抑制^[27]。如图 3 所示,66 个可变电荷土壤的 pH 与这些土壤的游离氧化铁含量呈正相关。虽然这些土壤的 pH 均在酸性范围,但随着游离氧化铁含量增加,土壤的酸化作用减弱。这一现象无法用传统的土壤酸化理论解释。

电渗析常用来对土壤胶体进行纯化处理,电渗

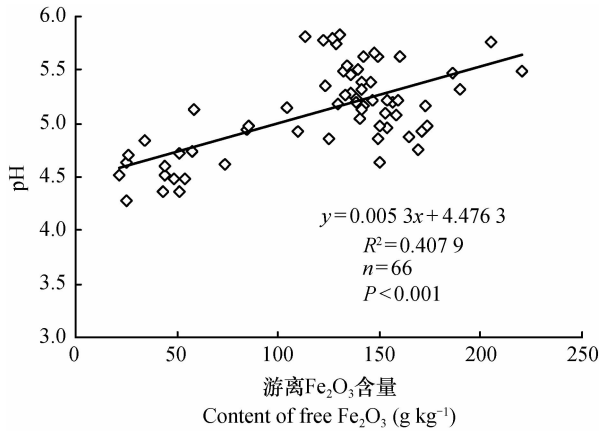


图3 可变电荷土壤 pH 与游离氧化铁含量之间的关系^[27]

Fig. 3 Relationship between pH and contents of free Fe oxides in variable charged soils

析过程中土壤溶液和土壤表面交换位上的阳离子和阴离子从土壤悬液中移走,这一过程与自然条件下土壤中离子的淋失过程相似,但速度更快。因此可以用电渗析实验在室内模拟土壤自然酸化过程,并可使土壤达到极限酸化状态^[27]。将图3中的土壤样品进行电析处理,发现电析处理后土壤 pH 与游离氧化铁含量的正相关性增加。研究还发现,游离氧化铁含量高的土壤经过电析处理后土壤溶液离子强度和土壤 ECEC 减小(表1)。根据这些实验结果,我们提出用带相反电荷颗粒表面扩散层重叠机制解释氧化铁对可变电荷土壤自然酸化的抑制作用。土壤的自然酸化过程可视为被动过程,当土壤交换性盐基阳离子随水淋失后,产生交换性 H⁺ 和交换性 Al³⁺ 以平衡土壤颗粒表面的负电荷。对于铁、铝氧化物含量较高的可变电荷土壤,随着交换性盐基阳离子淋失,带电颗粒表面扩散层厚度增加,带正电荷的铁、铝氧化物表面扩散层与带负电荷的硅酸盐矿物表面扩散层发生重叠,使土壤颗粒表面的部分正、负电荷相互抵消,这时即使没有足够的交换性 H⁺ 和交换性 Al³⁺ 占据土壤表面的阳离子交换位,土壤也能保持电中性状态^[27]。因此,带相反电荷颗粒表面扩散层重叠导致土壤表面有效负电荷数量减少是氧化铁抑制可变电荷土壤自然酸化的主要原因。

2.2 铁、铝氧化物抑制土壤自然酸化机制的实验验证

为了验证扩散层重叠抑制土壤自然酸化的机制,用电渗析法模拟研究了添加无定形氧化铁、针铁矿和赤铁矿对高岭石和黄棕壤酸化的抑制作用,

结果表明添加三种铁氧化物均抑制了电渗析过程中高岭石和黄棕壤 pH 的下降和交换性酸的增加,氧化铁对酸化抑制效果的大小顺序为:无定形氧化铁 > 针铁矿 > 赤铁矿,与这些铁氧化物表面正电荷数量大小顺序一致,说明氧化铁表面所带正电荷越多,氧化铁对酸化的抑制作用越强^[23]。对电渗析后高岭石和黄棕壤单一体系及其与氧化铁混合体系 ECEC 的测定数据表明,电渗析过程中高岭石和黄棕壤单一体系的 ECEC 基本保持不变,但电渗析后它们与氧化铁混合体系的 ECEC 减小,而且 ECEC 下降的幅度也与氧化铁表面正电荷数量的多少一致^[23]。这些结果说明电渗析过程中带负电荷的高岭石和黄棕壤表面扩散层与带正电荷的氧化铁表面扩散层发生重叠,导致表面有效负电荷减少,这一过程抑制了电渗析过程中高岭石和黄棕壤表面交换性酸的产生,从而抑制土壤和矿物的酸化。

铝氧化物也是可变电荷土壤中的重要组分,对土壤的表面电荷性质也产生重要影响,因此也应对土壤酸化产生抑制作用。用与氧化铁体系相似的实验方法模拟研究了添加无定形氧化铝、三水铝石和(-Al₂O₃)对高岭石和黄棕壤酸化的影响^[24]。结果表明添加铝氧化物也抑制了高岭石和黄棕壤 pH 的下降和交换性酸的增加,而且在相同加入量下铝氧化物对高岭石和黄棕壤酸化的抑制作用大于铁氧化物,这是因为铝氧化物表面所带正电荷的数量一般高于铁氧化物。研究表明电渗析处理也导致高岭石和黄棕壤与铝氧化物的混合物的 ECEC 减小,说明铝氧化物也可通过与高岭石和黄棕壤表面发生扩散层重叠降低后二者表面有效负电荷数量,抑制交换性酸产生,从而抑制土壤和矿物酸化^[24]。研究发现,将经过电渗析处理后的高岭石和黄棕壤与铝氧化物的混合物分散在不同浓度电解质溶液中时,随着介质离子强度增加,高岭石和黄棕壤的 ECEC 增加,但不能恢复到电渗析前的状态,说明电渗析过程中除发生扩散层重叠外,铝氧化物还与矿物和土壤发生化学反应,这一过程导致的物理覆盖作用也可减少它们的表面负电荷数量,对抑制土壤和矿物酸化也有贡献^[24]。

上述研究阐明了铁、铝氧化物抑制可变电荷土壤自然酸化的机制,丰富和完善了传统的土壤酸化理论,并为可变电荷土壤“等电点风化”假说^[28]提供了佐证。

表 1 几种可变电荷土壤游离氧化铁含量及电析前后土壤溶液离子强度和有效阳离子交换量^[27]Table 1 Contents of free Fe₂O₃ and effective cation exchange capacity of several variable charge soils and ionic strength of the soil solution before and after electroanalysis

土壤 Soil	地点 Location	深度 Depth (cm)	游离铁 Free Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	离子强度 Ionic strength (mmol L ⁻¹)		有效阳离子 交换量 ECEC (mmol kg ⁻¹)	
				电析前 ^⑨	电析后 ^⑩	电析前 ^⑨	电析后 ^⑩
砖红壤 ^①	云南昆明 ^③	50 ~ 150	173.0	0.33	0.11	63.8	41.6
砖红壤 ^①	海南文昌 ^④	60 ~ 120	154.2	0.69	0.15	49.6	38.9
砖红壤 ^①	海南海口 ^⑤	50 ~ 80	156.3	0.61	0.07	72.5	25.3
		160 ~ 210	153.8	0.64	0.07	61.4	29.6
砖红壤 ^①	广东徐闻 ^⑥	40 ~ 70	152.4	1.17	0.10	64.7	44.7
		70 ~ 110	220.3	0.86	0.16	47.9	30.9
砖红壤 ^①	海南澄迈 ^⑦	60 ~ 120	145.9	0.72	0.11	49.2	36.6
红壤 ^②	广西柳州 ^⑧	60 ~ 120	104.7	0.31	0.10	57.3	37.7

①Latosol, ②Red soil, ③Kunming, Yunnan, ④Wenchang, Hainan, ⑤Haikou, Hainan, ⑥Xuwen, Guangdong, ⑦Chengmai, Hainan, ⑧Liuzhou, Guangxi, ⑨Before electroanalysis, ⑩After electroanalysis

3 可变电荷土壤中离子强度对离子吸附的奇异影响及其机理

3.1 离子的专性吸附

吸附是土壤中常见的化学现象,其对养分和污染物的土壤化学行为和生物有效性有重要影响。根据吸附机制,可以将离子吸附区分为电性吸附和专性吸附。带电表面通过静电引力吸引反号离子,使其在胶体双电层扩散层中的浓度高于本体溶液的现象称为离子的电性吸附或静电吸附。电性吸附的离子可以与其他同号离子发生离子交换而被解吸,是一种可逆吸附。专性吸附是指离子在土壤表面发生化学反应形成共价键或配位键而发生的吸附现象,发生专性吸附的离子位于胶体双电层的内层或 Stern 层,因此不能被其他仅发生电性吸附的同号离子取代而解吸。按照传统的胶体化学理论,离子的专性吸附应该不受介质的离子强度(惰性电解质浓度)变化的影响^[29]。但早在 20 世纪 80 年代初,有关研究就发现在一定条件下可变电荷土壤和铁、铝氧化物中离子的专性吸附量可随介质离子强度的增加而显著增加^[30-31]。这一现象无法用传统的胶体化学和土壤化学理论解释。

3.2 离子强度对阴离子专性吸附的影响

磷酸根是最早被发现可以在氧化铁表面发生专性吸附的阴离子^[32],它主要与氧化铁表面羟基发生配位交换反应形成内圈型表面络合物而发生专性吸附。研究发现,不同离子强度下磷酸根在针铁矿表面的吸附量随 pH 的变化曲线相交于一点(特

征 pH),当介质 pH 大于该交点的 pH 时,磷酸根吸附量随离子强度增加而增大;当介质 pH 小于该交点的 pH 时,磷酸根吸附量随离子强度呈相反的变化趋势^[30]。后来在可变电荷土壤中也观察到这一现象^[31]。研究还发现不同离子强度下磷酸根吸附量随 pH 变化曲线的交点靠近吸附剂的等电点 (IEP)。Barrow 等用 Bowden 等建立的四层吸附模型解释了上述现象^[30,33]。该模型认为发生专性吸附的离子需要通过胶体双电层扩散层中的某一吸附面(吸附面为一假想的面,其位置位于 Stern 层和滑动面之间)才能到达吸附剂表面,该吸附面上的静电电位影响离子的吸附量。当介质 pH 高于吸附剂的 IEP 时,吸附剂表面带净负电荷,扩散层中的反号离子为阳离子。此时吸附面上的静电电位与表面净电荷一致,也为负值。随着离子强度增加,扩散层中的反号离子浓度增加,吸附面上的反号离子浓度也随之增加,导致吸附面上静电电位的绝对值减小,对阴离子的排斥力减小,阴离子较低离子强度时更易通过吸附面,到达吸附剂表面^[30]。当介质 pH 小于吸附剂的 IEP 时,情况刚好相反。此时吸附剂表面带净正电荷,反号离子为阴离子,吸附面上的静电电位为正值。随着离子强度增加,扩散层中和吸附面上反号离子(阴离子)浓度增加,吸附面上的静电电位减小,对磷酸根的静电引力减小,这是磷酸根吸附量随离子强度增加而下降的主要原因。四层模型很好地解释了离子强度对磷酸根专性吸附的影响,但模型假设没有得到实验验证,因为吸附面上的静电电位无法直接测定。

近期 Wang 等^[34]通过研究可变电荷土壤胶体

zeta 电位随离子强度的变化对四层模型假设给予了实验验证。Zeta 电位是胶体双电层滑动面上的电位。虽然胶体双电层扩散层中的电位数随着与胶体表面的距离增加而减小,但其符号及数值随离子强度的变化与 zeta 电位具有相同的趋势。因此 zeta 电位随体系离子强度的变化趋势与四层模型吸附面上的静电电位随离子强度的变化趋势相同^[34]。研究表明,不同离子强度下测得的 zeta 电位 - pH 曲线相交于一点(图 4),此处的 pH 为土壤胶体的 IEP。当 pH > IEP 时, zeta 电位为负值,说明胶体表面带净负电荷。随离子强度增加, zeta 电位的绝对值减小,土壤胶体吸附面上的电位也应随离子强度增加而减小;当 pH < IEP 时, zeta 电位为正值,并随离子强度增加而减小,土壤胶体吸附面上的静电电位也具有相似的变化趋势^[34-35]。这些结果与四层模型的假设完全一致,说明可变电荷土壤胶体表面扩散层中吸附面上静电电位随离子强度的变化是离子强度影响磷酸根吸附的原因。

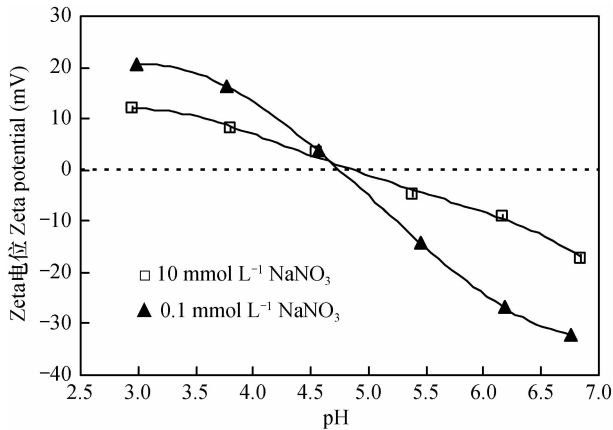


图 4 离子强度对红壤胶体动电电位的影响^[35]

Fig. 4 Effect of ionic strength on zeta potential of red soil colloids

研究结果还表明,相同浓度下不同种类电解质对磷吸附的影响不同。如相同浓度下硝酸钾对可变电荷土壤吸附磷酸根的促进作用大于硝酸钠,因为 K^+ 的水合半径小于 Na^+ ,土壤表面对 K^+ 的吸附亲和力大于 Na^+ ,相同条件下吸附面上 K^+ 浓度高于 Na^+ ,导致静电电位下降更多^[34]。

当用去离子水和电解质溶液解吸可变电荷土壤吸附的磷酸根时,发现去离子水中的解吸量高于电解质溶液中的,说明随着离子强度增加,磷酸根的解吸量下降,与吸附量随离子强度的变化趋势相反^[35]。这一现象也可以用四层模型解释^[36],当用电解质溶液解吸时,由于土壤表面带负电荷,较高的离子强度使离子吸附面上的静电电位数减小,

对磷酸根的排斥作用小,不利于磷酸根的解吸。当用去离子水作为解吸剂时,由于体系离子强度低,吸附面上的电位数大,对磷酸根的排斥作用强,有利磷酸根的解吸^[35]。

进一步的研究还表明,可变电荷土壤对磷酸根和铬酸根吸附随离子强度的变化与磷酸根具有相似的趋势^[37-38],说明离子强度对可变电荷土壤中阴离子专性吸附的影响具有普遍性。而且磷酸根和铬酸根吸附随离子强度的变化也可用上述机制解释,说明这一机制在可变电荷土壤中具有普遍适用性。

3.3 离子强度对阳离子专性吸附的影响

与传统胶体化学理论的预测结果不同,离子强度对某些重金属阳离子的专性吸附也有奇异影响。酸性条件下 Cu^{2+} 在针铁矿、 $(-Al_2O_3)$ 和 TiO_2 表面的吸附量均随离子强度增加而增加^[39-41]。在实际可变电荷土壤中,当体系 pH 很低时 Cd^{2+} 的吸附量也随离子强度增加而增加^[42]。Naidu 等^[42] 用 Bowden 等建立的四层吸附模型解释土壤对 Cd^{2+} 的吸附量随离子强度增加而增加的现象,认为随着离子强度增加吸附面上静电电位减小,对 Cd^{2+} 的静电斥力减小,该阳离子更容易通过吸附面到达土壤表面,是 Cd^{2+} 吸附量增加的原因。Jiang 等^[40] 也用该模型解释了 Cu^{2+} 在针铁矿和 $(-Al_2O_3)$ 表面的吸附量随离子强度增加而增加的现象,并对模型假设进行了实验验证。验证结果表明,当 pH 小于针铁矿和 $(-Al_2O_3)$ 的 IEP 时,针铁矿和 $(-Al_2O_3)$ 的 zeta 电位随离子强度增加而减小,双电层扩散层中吸附面上的静电电位随离子强度也呈相似的变化趋势。因此,氧化物表面吸附面上的静电电位随离子强度增加而减小,从而使 Cu^{2+} 吸附量随离子强度增加而增大。有研究报道,可变电荷土壤中吸附的 Cu^{2+} 在酸性去离子水中的解吸量高于在电解质溶液中的^[43],这一现象也可用吸附面上的静电电位随离子强度改变而变化的机制解释。

可见根据胶体双电层理论,从土壤胶体或铁、铝氧化物的 zeta 电位随离子强度的变化趋势证明胶体吸附面上的静电电位的绝对值随离子强度增加而减小,为四层吸附模型的假设提供了实验验证,使之成为一个普遍适用的机制,可以很好地解释可变电荷土壤或矿物中阴、阳离子专性吸附随离子强度增加而增加的现象。

4 结 语

随着对胶体双电层结构和带相反电荷颗粒表面双电层相互作用研究的深入,可变电荷土壤中盐吸附现象、氧化铁对土壤自然酸化的抑制及离子强度对离子专性吸附的奇异影响获得合理的解释,相关的机制也得到实验验证。这些研究成果使可变电荷土壤的化学理论得以进一步完善。

参 考 文 献

- [1] 于天仁. 可变电荷土壤. 土壤通报, 1981, 11(5): 40—45. Yu T R. Variable charge soils (In Chinese). Chinese Journal of Soil Science, 1981, 11(5): 40—45
- [2] Uehara G, Gillman G P. The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays. Boulder, CO: Westview Press, 1981
- [3] Barrow N J. Reactions with variable charge soils. The Netherlands; Springer, 1987
- [4] Yu T R. Chemistry of variable charge soils. New York; Oxford University Press, 1997
- [5] Bolan N S, Naidu R, Syers J K, et al. Surface charge and solute interactions in soils. Adv Agron, 1999, 67: 87—140
- [6] Naidu R, Kookana R S, Sumner M E, et al. Cadmium sorption and transport in variable charge soils. J Environ Qual, 1997, 26(3): 602—617
- [7] Qafoku N P, Ranst E V, Noble A, et al. Variable charge soils: their mineralogy, chemistry and management. Adv Agron, 2004, 84: 159—215
- [8] 凌婉婷, 李学垣, 贺纪正, 等. 土壤表面电荷特征与重金属吸附解吸的相关关系. 土壤通报, 2002, 32(6): 456—460. Ling W T, Li X Y, He J Z, et al. Interaction between heavy metals adsorption - desorption and charge character of soils (In Chinese). Chinese Journal of Soil Science, 2002, 32(6): 456—460
- [9] Qafoku N P, Sumner M E. Retention and transport of calcium nitrate in variable charge subsoils. Soil Sci, 2001, 166(5): 297—307
- [10] Qafoku N P, Sumner M E. Adsorption and desorption of indifferent ions in variable charge subsoil: The effect of particle interactions on the counter - ion charge density. Soil Sci Soc Am J, 2002, 66(4): 1231—1239
- [11] Li S Z, Xu R K, Li J Y. Electrical - double layer interaction between oppositely charged particles in variable charge soils as related to salt adsorption. Soil Sci, 2009, 174(1): 27—34
- [12] Alva A K, Sumner M E. Reactions of gypsum or phosphogypsum in highly weathered acid subsoils. Soil Sci Soc Am J, 1990, 54(4): 993—998
- [13] Pearce R C, Sumner M E. Apparent salt sorption reactions in an unfertilized acid subsoil. Soil Sci Soc Am J, 1997, 61(3): 765—772
- [14] Marcano - Martinez E, McBride M B. Calcium and sulfate retention by two oxisols of the Brazilian Cerrado. Soil Sci Soc Am J, 1989, 53(1): 63—69
- [15] Wada S. Mechanism of apparent salt adsorption in ando soils. Soil Sci Plant Nutr, 1984, 30(1): 77—83
- [16] 李素珍, 徐仁扣. 可变电荷土壤中胶粒双电层的相互作用与阴阳离子同时吸附. 土壤学报, 2009, 46(5): 197—201. Li S Z, Xu R K. Interaction of colloidal electrical double layers and simultaneous adsorption of cations and anions in variable charge soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2009, 46(5): 197—201
- [17] Wang Y P, Xu R K, Li J Y. Effect of Fe/Al oxides on desorption of K^+ and NH_4^+ from soils and kaolinite. Pedosphere, 2013, 23(1): 81—87
- [18] Xu R K, Xiao S C, Jiang J, et al. Effect of amorphous $Al(OH)_3$ on desorption of Ca^{2+} , Mg^{2+} and Na^+ from soils and minerals as related to diffuse layer overlapping. J Chem Eng Data, 2011, 56(5): 2536—2542
- [19] Wang Y P, Xu R K, Li J Y. Effect of Fe/Al oxides on desorption of Cd^{2+} from soils and minerals as related to diffuse layer overlapping. Soil Res, 2011, 49(3): 231—237
- [20] Hou T, Xu R K, Zhao A Z. Interaction between electric double layers of kaolinite and Fe/Al oxides in suspensions. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2007, 297(1/3): 91—94
- [21] Li S Z, Xu R K. Electrical double layers' interaction between oppositely charged particles as related to surface charge density and ionic strength. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2008, 326(3): 157—161
- [22] Hou T, Xu R K, Tiwari D, et al. Interaction between electric double layers of soil colloids and Fe/Al oxides in suspensions. J Colloid Interface Sci, 2007, 310(2): 670—674
- [23] Li J Y, Xu R K. Inhibition of the acidification of kaolinite and alfisol by iron oxides through electrical double - layer interaction. Soil Sci, 2013, 178(1): 37—45
- [24] Li J Y, Xu R K. Inhibition of acidification of kaolinite and alfisol by aluminum oxides through electrical double - layer interaction and coating. Eur J Soil Sci, 2013, 64(1): 110—120
- [25] Krug E C, Frink C R. Acid rain on acid soil: A new perspective. Science, 1984, 221(4669): 520—525
- [26] van Breemen N, Driscoll C T, Mulder J. Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters. Nature, 1984, 307(5952): 599—604
- [27] Li J Y, Xu R K, Zhang H. Iron oxides serve as natural anti - acidification agents in highly weathered soils. J Soils Sediments, 2012, 12(6): 876—887
- [28] Mattson S. The laws of soil colloidal behavior; IX. Amphoteric reactions and isoelectric weathering. Soil Sci, 1932, 34(2): 209—240
- [29] Hayes K F, Pappelis C, Leckie J O. Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. J Colloid

- Interface Sci, 1988, 125(2): 717—726
- [30] Barrow N J, Bowden J W, Posner A M, et al. Describing the effects of electrolyte on adsorption of phosphate by a variable charge surface. *Aust J Soil Res*, 1980, 18(4): 395—404
- [31] Bolan N S, Syers J K, Tillman R W. Ionic strength effects on surface charge and adsorption of phosphate and sulphate by soils. *J Soil Sci*, 1986, 37(3): 379—388
- [32] Parfitt R L, Atkinson R J. Phosphate adsorption on goethite ((-FeOOH). *Nature*, 1976, 264(5588): 740—742
- [33] Bowden J W, Nagarajah S, Barrow N J, et al. Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable - charge mineral surface. *Aust J Soil Res*, 1980, 18(1): 49—60
- [34] Wang Y, Jiang J, Xu R K, et al. Phosphate adsorption at variable charge soils/water interfaces as influenced by ionic strength. *Aust J Soil Res*, 2009, 47(5): 529—536
- [35] 程程, 姜军, 徐仁扣. 支持电解质浓度对磷酸根在可变电荷土壤表面吸附和解吸的影响. *土壤学报*, 2011, 48(3): 558—562. Cheng C, Jiang J, Xu R K. Effect of background electrolyte concentration on adsorption - desorption of phosphate in variable charge soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(3): 558—562
- [36] 何振立, 袁可能, 朱祖祥. 电解质种类和浓度影响磷酸根解吸的机理研究. *土壤学报*, 1992, 29(1): 26—33. He Z L, Yuan K N, Zhu Z X. Effect of ionic strength and cation on phosphate desorption (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1992, 29(1): 26—33
- [37] Xu R K, Wang Y, Tiwari D, et al. Effect of ionic strength on adsorption of As(III) and As(V) by variable charge soils. *J Environ Sci*, 2009, 21(7): 927—932
- [38] Jiang J, Xu R K, Yang C. Chromate adsorption at variable charge soil/water interfaces as influenced by ionic strength. *Environ Earth Sci*, 2012, 66(4): 1155—1162
- [39] Zhou D H, Xu F L, Dong Y Y, et al. Some problems relating to characterizing specific adsorption of heavy - metal ions on oxide - effect of accompanying anions. *Chinese Sci Bull*, 1996, 41(17): 1483—1487
- [40] Jiang J, Xu R K, Li S Z. Effect of ionic strength and mechanism of Cu(II) adsorption by goethite and γ -Al₂O₃. *J Chem Eng Data*, 2010, 55(12): 5547—5552
- [41] Yang J K, Lee S M, Davis A P. Effect of background electrolytes and pH on the adsorption of Cu(II)/EDTA onto TiO₂. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 295(1): 14—20
- [42] Naidu R, Bolan N S, Kookana R S, et al. Ionic - strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *Eur J Soil Sci*, 1994, 26(4): 602—617
- [43] 邹献中, 徐建明, 赵安珍, 等. 可变电荷土壤中铜离子的解吸. *土壤学报*, 2004, 41(1): 68—73. Zou X Z, Xu J M, Zhao A Z, et al. Desorption of copper ions adsorbed by variable charge soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(1): 68—73

PROGRESSES IN RESEARCH ON SPECIAL CHEMICAL PHENOMENA AND THEIR MECHANISMS IN VARIABLE CHARGE SOILS

Xu Renkou[†] Li Jiuyu Jiang Jun

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract In this paper, the authors summarized progresses in the study on variable charge soil chemistry in recent years with emphasis on special chemical phenomena, such as salt adsorption, the effect of Fe/Al oxides inhibiting natural acidification of the soil and the effect of ionic strength affecting specific adsorption of ions and their microscopic mechanisms in the soil. The phenomena of salt adsorption and iron and aluminum oxides inhibiting natural acidification of the soil can be explained with the principle of overlapping of diffuse layers on the surfaces of oppositely charged particles which led to decrease in effective surface charge in the soils. The authors also elucidated the mechanism of ionic strength affecting specific adsorption of anions and heavy metal cations by variable charge soils and explained the effect with a four-layer adsorption model, and further verified on the basis of the variation of zeta potential of the colloids with ionic strength that electrostatic potential in specific adsorption planes of colloids decreases in absolute value with rising ionic strength, which is the main cause for the increase in specific adsorption of anions and heavy metals by the soils and Fe/Al oxides. The extensive investigation of the interactions between the electric double layers on oppositely charged particles and the structure of electric double layer not only helps elucidation of some of the special chemical phenomena in variable charge soils, but also enriches theories of variable charge soil chemistry.

Key words Electric double layer; Overlapping of diffuse layers; Specific adsorption; Soil acidification; Surface charge; Surface potential

(责任编辑:陈德明)