

DOI: 10.11766/trxb201505070152

# 连续解吸中离子强度对可变电荷土壤和高岭石体系 pH 的影响\*

罗文贱 张政勤 陈勇 邹献中<sup>†</sup>

(广东省农业科学院农业资源与环境研究所, 农业部南方植物营养与肥料重点实验室, 广东省养分资源循环利用与耕地保育重点实验室, 广州 510640)

**摘要** 研究了两种可变电荷土壤中在去离子水中和  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$  溶液中吸附铜离子和钙离子后依次被浓度从低到高的  $\text{NaNO}_3$  溶液连续解吸时, 离子强度变化对每次解吸前后体系 pH 变化 ( $\Delta \text{pH}$ ) 的影响, 为了进一步了解其相关机理, 作为对照, 也研究了各种条件下, 离子强度变化对高岭石  $\Delta \text{pH}$  的影响。结果表明, 无论是否有吸附性二价阳离子的存在, 或者吸附性阳离子属性 (专性吸附型离子或电性吸附型离子) 如何, 当样品依次被去离子水、 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 、 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$  以及  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$  解吸时, 在去离子水中和  $\text{NaNO}_3$  溶液中的解吸过程对  $\Delta \text{pH}$  的影响截然不同。总体而言, 如果解吸时体系离子强度趋于降低,  $\Delta \text{pH}$  将为正值, 反之则为负值, 且  $\Delta \text{pH}$  变幅开始增大时的起始点所对应的 pH 吸附基本相同, 该起始点应该与高岭石 ZPC (电荷零点) 紧密相关。对上述结果的分析表明, 解吸过程中, 引起上述  $\Delta \text{pH}$  变化规律的根本原因之一是连续解吸过程中的离子强度变化导致的可变电荷表面的表面电位变化的结果。

**关键词** 可变电荷土壤; 高岭石; 连续性解吸; 离子强度; pH 变化特征

**中图分类号** S153.3 **文献标识码** A

土壤中重金属离子的吸附-解吸过程是土壤化学中一个极其重要的物理化学过程, 因此有关土壤以及矿物中重金属离子的吸附-解吸的机理及影响因素的研究也就成为了土壤化学中一个重要研究内容。在所有影响重金属离子吸附-解吸的因素中, pH 是最为重要, 同时也是研究得非常之多的影响因素<sup>[1-2]</sup>。关于 pH 对重金属离子吸附的影响机理机制已相对比较清楚<sup>[3]</sup>, 与因果关系之相反的可变电荷土壤和恒电荷土壤中铜离子吸附导致的体系 pH 的变化规律也已有相关的文献报道<sup>[4-5]</sup>。

另一方面, 离子强度也是影响包括重金属离子

在内的吸附-解吸过程的另一重要因素。大部分解吸过程都伴随有离子强度的变化, 但这一过程是否对体系 pH 有影响? 在这方面则尚少有研究。根据 Barrow 等的四层模型理论, 离子强度的变化将引起可变电荷表面的表面电位变化<sup>[6]</sup>, 这一结论也已被最新研究所证实<sup>[7]</sup>。这一变化将导致包括铜离子在内的专性吸附型阴阳离子吸附量的变化<sup>[8]</sup>, 同理可以推测, 这一变化将对吸附表面的决定电位离子, 即氢离子或羟基离子的被吸附数量也应该有所影响, 但这一方面的研究目前尚未见报道。

在有关离子强度变化对可变电荷土壤吸附性铜

\* 广东省自然科学基金项目 (2015A030313567) 和广东省中小企业发展资金项目资助 Supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province (No. 2015A030313567) and Guangdong Province SME Development Fund Project

<sup>†</sup> 通讯作者 Corresponding author, E-mail: 121123623@qq.com

作者简介: 罗文贱 (1971—), 男, 湖南郴州人, 硕士, 副研究员, 主要从事植物营养方面研究。E-mail: ljx0001112@21cn.com

收稿日期: 2015-05-07; 收到修改稿日期: 2015-07-11

离子解吸影响的研究中, 杨少海和张政勤等已经发现去离子水和不同浓度 $\text{NaNO}_3$ 可导致可变电荷土壤中铜离子pH-解吸率曲线形状完全不同, 且在不同pH段, 铜离子解吸率的变化也并非一致<sup>[9-10]</sup>。这说明在不同pH段, 由于可变电荷土壤表面电荷性质的变化, 以及离子强度变化方向的转变, 可能会导致包括氢离子(羟基离子)等在内的专性吸附型离子的吸附-解吸平衡被打破, 从而使得这些离子由吸附转为解吸或者相反。

鉴于上述认识, 为了进一步了解有关可变电荷土壤中离子强度变化对专性吸附型离子, 特别是氢离子和羟基离子吸附-解吸的影响, 本工作以江西红壤和昆明铁质砖红壤为代表, 在不同离子强度吸附条件下, 利用包括去离子水在内的不同浓度惰性电解质 $\text{NaNO}_3$ 溶液对其进行连续性解吸, 研究离子强度变化对可变电荷土壤体系pH变化( $\Delta\text{pH}$ )

的影响。同时为了更好地了解导致 $\Delta\text{pH}$ 变化的原因, 我们也用高岭石为研究对象, 与红壤和铁质砖红壤的实验结果进行了对比, 以更充分了解有关离子强度变化对可变电荷表面上专性吸附型离子的吸附-解吸机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试样品

采集了两种典型可变电荷土壤, 中国江西红壤和昆明铁质砖红壤。这两种土壤广泛分布在中国南方, 属于典型中国热带亚热带地区地带性土壤, 且氧化铁含量相差较大<sup>[11]</sup>。土壤样品在室温下风干过60目筛。高岭石系德国产Fluka品牌, 原样中钾和钙含量较高。土壤样品和高岭石均经电渗析法去除杂质离子<sup>[2]</sup>。土壤基本性质见表1。

表1 供试土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of soils tested

土壤	地点	有机质	CEC	游离氧化铁	全铁	pH	pH	黏土矿物组成
Soil	Locality	OM ( $\text{g kg}^{-1}$ )	( $\text{cmol kg}^{-1}$ )	Free $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $\text{g kg}^{-1}$ )	Total Fe ( $\text{g kg}^{-1}$ )	( $\text{KCl}^1$ ), (1:2.5)	(Water, (1:2.5))	Clay minerals <sup>2)</sup>
红壤	江西进贤							高岭石、水云母为
Ali-Haplic Acrisol	Jinxian, Jiangxi	4.58	11.07	33.23	39.50	3.78	4.63	主, 少量蛭石 K, I, V
铁质砖红壤	云南昆明							高岭石、三水铝石和
Hyper-Rhodic Ferralsol	Kunming, Yunnan	36.21	16.51	48.83	148.3	3.78	4.85	赤铁矿 K, G, H (Go)

1) KCl:  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; 2) G, Gibbsite; Go, Goethite; H, Hematite; I, Hydrous mica; K, Kaolinite; V, Vermiculite.

### 1.2 研究方法

吸附实验: 称样品1.000 g 于已知重量100 ml 离心管中, 加入已用不同体积 $1 \text{ cmol L}^{-1}$  NaOH或 $1 \text{ cmol L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ 溶液调节过pH的去离子水或 $0.1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaNO}_3$  18 ml (非二价阳离子吸附样品加入溶液量为20 ml), 所加入酸碱量经过预实验, 以保证最终吸附实验完成时, 平衡液pH在3.0~7.0之间。使用包裹聚四氟乙烯的磁铁搅拌子和小型搅拌仪对土壤悬液进行充分混合。放置平衡12 h后用微量加液器加入2 ml  $1 \text{ cmol L}^{-1}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液或2 ml  $1 \text{ cmol L}^{-1}$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液(非二价阳离子吸附样品省略这一过程), 恒温振荡箱振荡4 h ( $25^\circ\text{C}$ ,  $220 \text{ r min}^{-1}$ )。吸附平衡后, 以3 200 g

左右离心力离心4 min, 倾出上清液, 用玻璃电极法测定上清液pH。样品2次重复(部分样品1次重复)。所使用pH计为Orion 4star pH-溶解氧双用型, 为保证实验结果的准确性, 测定前和测定过程中, 均用标准缓冲液对所使用pH计进行了校准, 当样品重复之间pH误差超过0.4时, 均反复重新测定。

连续解吸实验: 将上述含样品残渣的离心管称重, 计算残留于土样中残留液的体积。加入已用不同体积 $1 \text{ cmol L}^{-1}$  NaOH或 $1 \text{ cmol L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  溶液调节过pH的去离子水(或 $\text{NaNO}_3$ 溶液), 使其最终溶液体积为20 ml, 且所加入解吸液的初始pH与将被解吸的土样上次吸附(解吸)完成时的平衡液pH

基本一致。其后试验过程同吸附试验。待该次解吸完成后，重复上述过程，达到预订解吸次数之后，换用浓度高一级NaNO<sub>3</sub>溶液继续解吸，直至所用解吸液浓度为1 mol L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>为止。解吸液浓度和解吸次数依次分别为去离子水（3次）、1 cmol L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>（3次）、0.1 mol L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>（3次）和1mol L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>（2次）。

ΔpH为当次解吸所测定pH与上次解吸（吸附）pH测定值之间的差值。

### 1.3 数据处理

数据处理和统计分析采用Excel 2010，作图软件为SigmaPlot 13.0，用平均值绘图。

## 2 结果

### 2.1 可变电荷土壤中吸附性铜离子连续解吸过程中ΔpH变化

两种可变电荷土壤，红壤和铁质砖红壤，在去

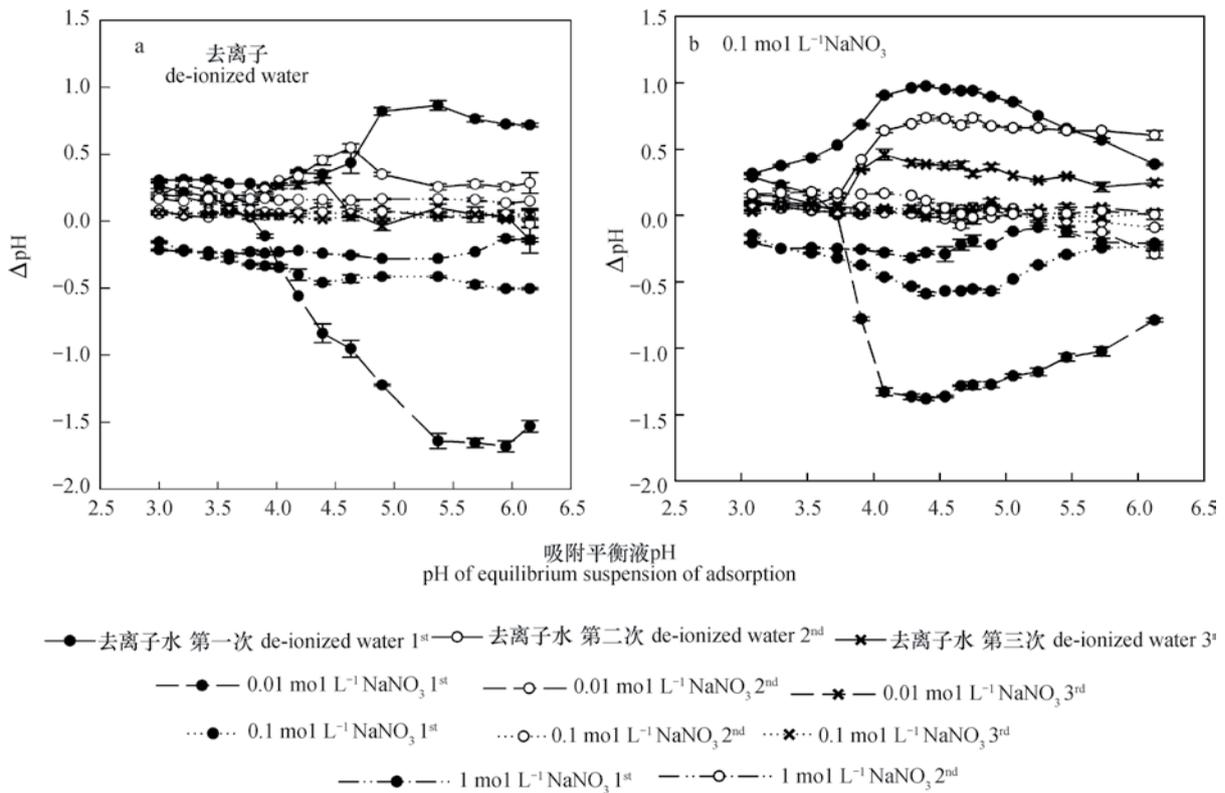


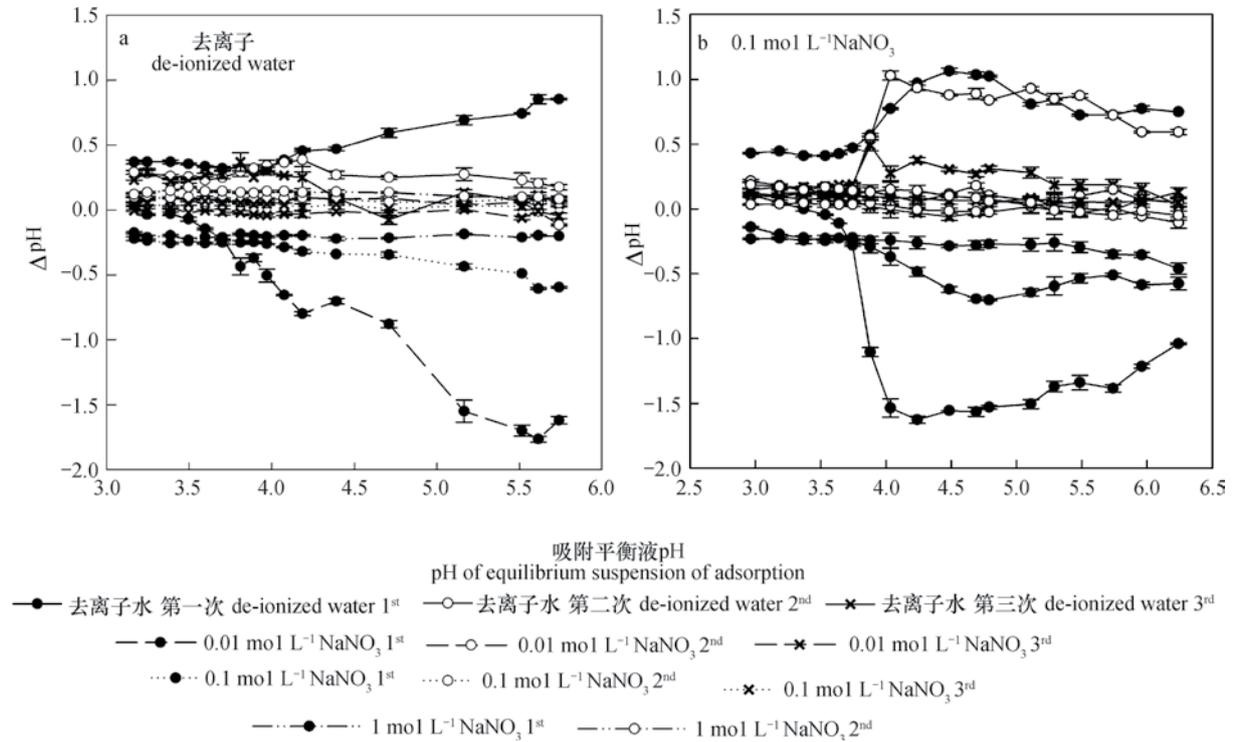
图1 红壤中吸附性铜离子连续解吸过程中ΔpH的变化

Fig. 1 Variation of ΔpH during the process of successive desorption of Cu<sup>2+</sup> pre-adsorbed by Ali-Haplic Acrisol

离子水中和0.1 mol L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>中吸附Cu<sup>2+</sup>后，再依次被包括去离子水在内的浓度从低到高的NaNO<sub>3</sub>溶液解吸时，每次解吸时体系ΔpH随着pH吸附的升高而变化的结果如图1和图2所示。由图中结果可以看出，无论吸附时溶液离子强度偏高或者偏低，当吸附Cu<sup>2+</sup>后在去离子水中解吸时，红壤和铁质砖红壤的每次解吸时的ΔpH值均为正值，且第一次水解吸时ΔpH值最大，最高值可达近1个pH单位。随着解吸次数的增加，ΔpH值逐渐减小，整个曲线略显峰型。当解吸液为NaNO<sub>3</sub>溶液时，每一级浓度梯度的第一次解吸时的ΔpH值基本均为负值，第二次或第三次解吸时，ΔpH基本维持不变或轻微

上升。

仔细观察可以发现，在本文的实验条件下，所有以0.01 mol L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>为解吸液的第一次解吸时，以及在0.1 mol L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>中吸附但在去离子水中解吸者，均存在一明显拐点。此拐点其实在去离子水中吸附者的去离子水解吸时也同样存在，但相对不明显。该拐点所对应pH吸附大致在3.7左右。当pH吸附高于此拐点时，ΔpH绝对值明显增大，尤其以解吸液为0.01 mol L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>的第一次解吸最为明显，ΔpH最高可达-1.7。同时，在0.1 mol L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>中吸附者的第一次在去离子水中解吸时，相比在去离子水中吸附者，其ΔpH最大值所

图2 铁质砖红壤中吸附性铜离子连续过程中  $\Delta$ pH 的变化Fig. 2 Variation of  $\Delta$ pH during the process of successive desorption of  $\text{Cu}^{2+}$  pre-adsorbed by Hyper-Rhodic Ferralsol

对应pH吸附更低,且第一次在 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 解吸时,当pH吸附高于拐点时, $\Delta$ pH下降速度更快。

## 2.2 高岭石中吸附性铜离子连续解吸过程中 $\Delta$ pH变化

由于上述两种可变电荷土壤粘土矿物组分均以高岭石为主,我们也用高岭石进行了类似的实验(图3)。结果表明,高岭石中在去离子水中或 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 中吸附的铜离子被连续解吸时, $\Delta$ pH总体变化规律基本与红壤和铁质砖红壤相似,即在去离子水中解吸时, $\Delta$ pH为正值,而在 $\text{NaNO}_3$ 溶液中解吸时, $\Delta$ pH为负值,且均具有 $\text{pH}_{\text{吸附}}$ 起始点,其pH也均为3.5左右,说明导致两种可变电荷土壤 $\Delta$ pH变化应该主要是由土壤中的高岭石引起。

## 2.3 高岭石中吸附性钙离子连续解吸过程中 $\Delta$ pH变化

鉴于高岭石对吸附的铜离子可能存在诱导水解作用<sup>[8, 11]</sup>,为了更好地了解在上述连续解吸过程中,导致 $\Delta$ pH的变化是否因为吸附性羟基铜离子解吸后,羟基铜离子发生解离,释放羟基,从而

引起体系pH的变化。我们将铜离子替换成同为二价,但基本不存在水解作用的钙离子,用高岭石和红壤进行了类似的实验,结果如图4所示。实验结果表明,无论红壤还是高岭石,与同为在去离子水中吸附铜离子者相比,虽然两者的 $\Delta$ pH差异较大,但吸附铜离子者和吸附钙离子者的 $\Delta$ pH变化基本规律却基本相同,说明高岭石吸附的羟基铜离子在解吸时虽然可能会对体系pH产生影响,但不影响其整体变化规律。

## 2.4 高岭石无吸附性二价阳离子加入的连续解吸过程中 $\Delta$ pH变化

为了进一步了解导致上述 $\Delta$ pH变化基本规律的根本原因,弄清 $\Delta$ pH的变化是否因为吸附性二价阳离子的解吸所导致,我们选用高岭石,在不加入吸附性二价阳离子条件下,再进行类似的连续性解吸实验。结果表明(图5),尽管没有二价吸附性阳离子的加入,但连续解吸过程对 $\Delta$ pH影响的基本规律仍与有铜离子或钙离子吸附者相类似,说明导致上述 $\Delta$ pH在不同 $\text{pH}_{\text{吸附}}$ 段的基本变化规律虽然不能排除其他因素的影响,但主要是因为连续解吸过程中离子强度变化所导致。

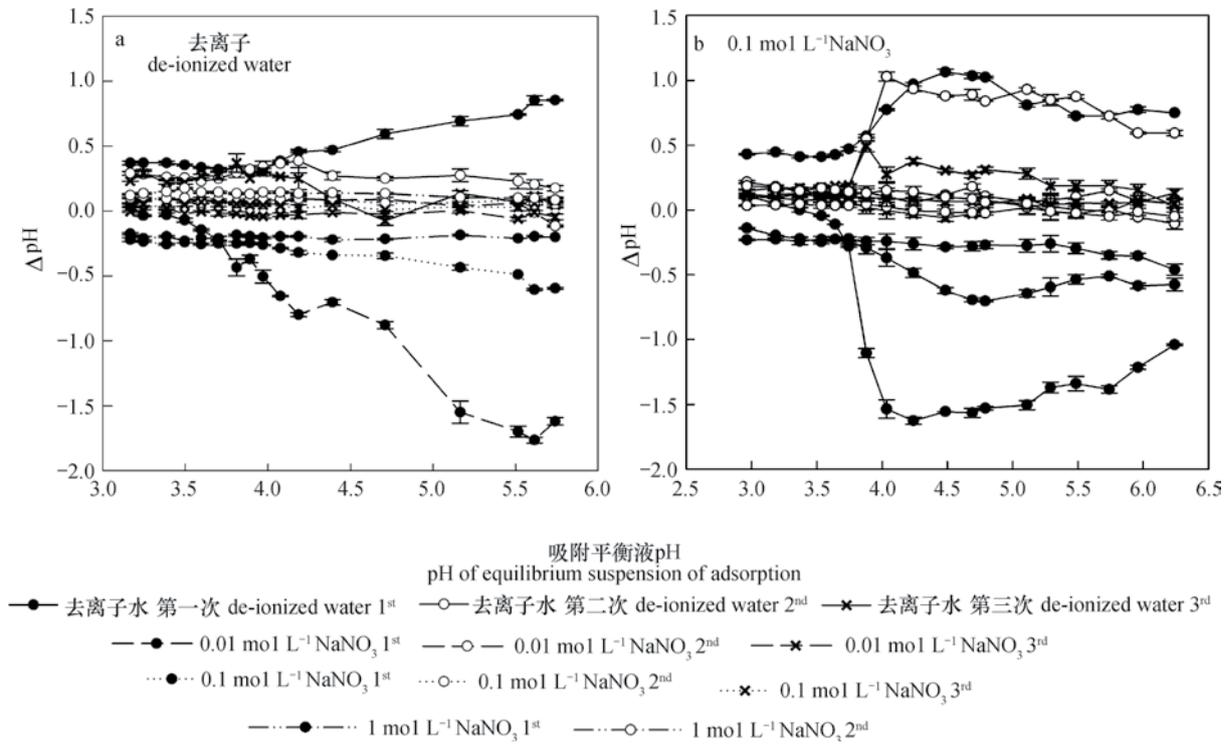


图3 高岭石中吸附性铜离子连续解吸过程中 ΔpH 的变化

Fig. 3 Variation of ΔpH during the process of successive desorption of Cu<sup>2+</sup> pre-adsorbed by kaolinite

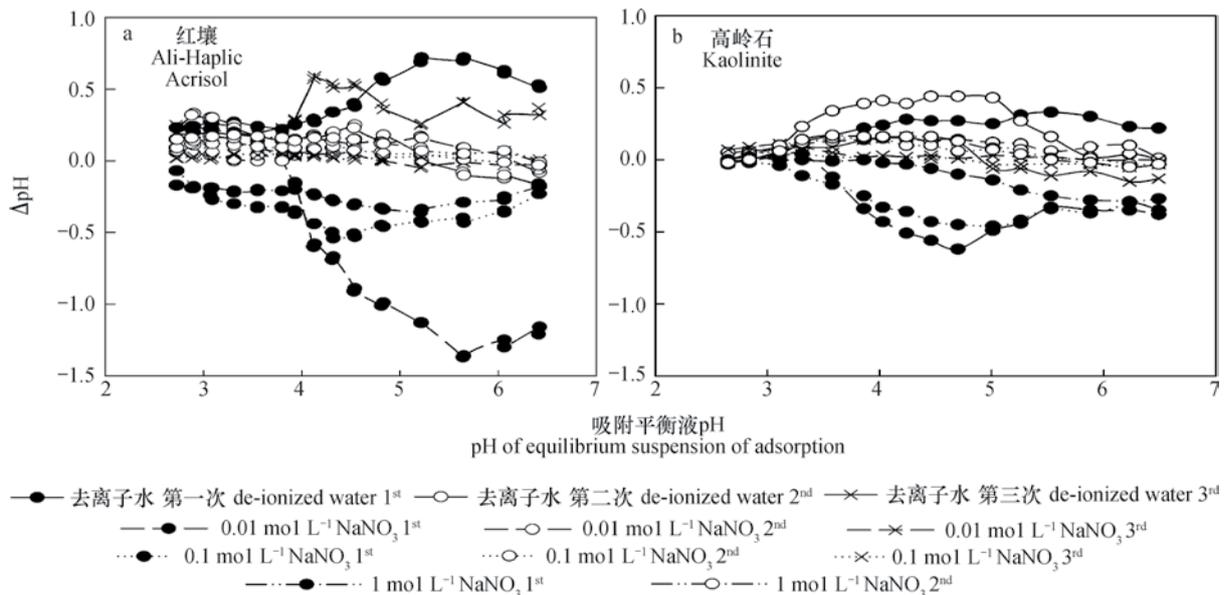


图4 红壤和高岭石吸附性钙离子解吸中 ΔpH 的变化

Fig. 4 Variation of ΔpH during the process of successive desorption of Cu<sup>2+</sup> pre-adsorbed by kaolinite and Ali-Haplic Acrisol

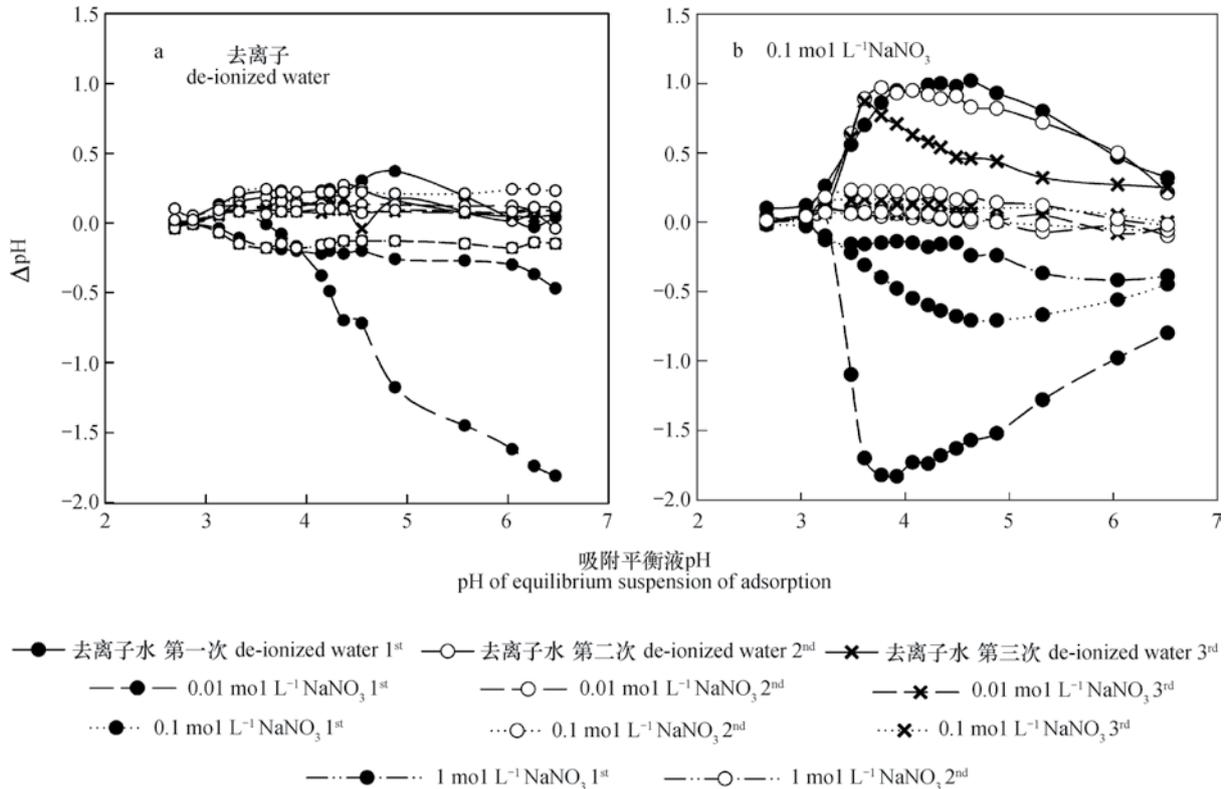


图5 高岭石中无吸附性阳离子加入条件下连续解吸过程中 $\Delta$ pH的变化

Fig. 5 Variation of  $\Delta$ pH during the process of successive desorption of  $\text{Cu}^{2+}$  from kaolinite without addition of adsorbable cations

### 3 讨论

因为每次进行解吸时,解吸液初始pH均与前次吸附或解吸平衡液pH一致,所以每次解吸完成后,平衡液pH的变化不可能是由于解吸液与土壤上次吸附或解吸平衡液pH之间的差值所引起。从实验结果可以看出,无论吸附时 $\text{NaNO}_3$ 浓度大小如何,去离子水的解吸通常会导致平衡液pH的升高,而其后每次 $\text{NaNO}_3$ 解吸液浓度的增大则导致平衡液pH的下降。

虽然由于可能存在高岭石诱导水解作用<sup>[9, 12]</sup>,因此当这部分铜离子解吸时可能会释放羟基导致体系pH的变化,但实验结果却表明,不仅是吸附性铜离子,即使是吸附性钙离子解吸时,两者 $\Delta$ pH在不同pH段,随解吸液离子强度变化所导致的变化规律也基本一致。因此基本可以肯定,导致 $\Delta$ pH在不同pH段变化规律的根本原因并不是吸附性阳离子解吸,更非羟基阳离子中羟基离解的缘故,而应该是连续性解吸过程本身所导致。无吸附性二价阳离子加入条件下的高岭石连续性解吸过程对 $\Delta$ pH影响的试验结果则进一步证实了这一观

点。在所研究的各种条件下的连续性解吸实验中,始终贯穿所有实验过程的一个最主要的变化过程,是体系离子强度的变化。具体而言,当在去离子水中解吸时,体系离子强度一直表现为下降,而当开始用 $\text{NaNO}_3$ 溶液解吸时,则表现为体系离子强度的上升。

根据Barrow等的四层模型理论,可变电荷表面的表面电位深受体系离子强度的影响<sup>[6, 13-14]</sup>,这一结论同时也被最新的研究结果所证实<sup>[7]</sup>。离子强度越高,可变电荷表面电位的绝对值越低,反之亦然。另一方面,表面电位绝对值的变化对离子吸附-解吸的影响应与其正负性相联系。当表面电位为正时,离子强度升高,表面电位绝对值降低,则导致可变电荷表面对阳离子的吸附势的降低,反之,则表现为对阳离子的吸附势的增加<sup>[7-8, 14]</sup>。对体系中氢离子而言,当表面电位为负时,离子强度的降低,意味着氢离子将被吸附,从而导致体系pH的升高,同时,解吸前后离子强度差异越大,所导致的吸附势的差值也越大。这就是为什么在去离子水中解吸时,体系pH总是趋向升高的原因,同时也是为何在 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液中者第一次

在去离子水中解吸时，其 $\Delta pH$ 总是相比在去离子水中者更大的原因。

高岭石虽然属黏土土矿物，但由于大量破面的存在，也使其具有一定数量的可变电荷，同时，高岭石的ZPC较低，大致在pH3.6左右<sup>[15]</sup>。当体系pH低于此值时，其可变电荷主要表现为正电荷，反之，以负电荷为主。根据上述离子强度对阳离子吸附势影响的基本原理，可以推断，当体系pH低于高岭石ZPC时，由于其可变电荷主要为正电荷，所以当离子强度增加时，必然表现为对阴离子吸附势的降低或对阳离子排斥势的降低，从而导致体系中羟基离子的释放或氢离子的吸附；而当体系pH高于高岭石ZPC时，则表现为对阳离子吸附势的降低或对阴离子排斥势的降低，从而导致体系氢离子的释放或羟基离子的吸附。这就意味着，大致以高岭石ZPC为界，低于此值，体系pH升高，高于此值，体系pH降低，这正是高岭石和两种可变电荷土壤在各种实验条件下 $\Delta pH$ 的变化规律。

另一方面，由于可变电荷土壤中黏土矿物的组成主要是高岭石，因此其吸附-解吸机理必然深受高岭石表面性质的影响。因此无论是红壤还是铁质砖红壤，其在连续性解吸过程中， $\Delta pH$ 的变化应具有与高岭石相似规律。尽管如此，可变电荷土壤和高岭石在离子强度变化导致的 $\Delta pH$ 变化方面还是有些区别，主要表现为，如果 $pH_{\text{吸附}}$ 低于高岭石ZPC，包括去离子水在内的不同浓度 $NaNO_3$ 溶液第一次解吸时，高岭石者的 $\Delta pH$ 绝对值相对更小，而可变电荷土壤者相对较大，且 $\Delta pH$ 的正负性刚好与上述规律相反。说明相比单纯的高岭石矿物，可变电荷土壤中还有其他机理机制影响 $\Delta pH$ 的变化。有关这一问题，还有待进一步研究。

目前关于表面电荷的测定方法中的电位滴定法乃基本基于吸附表面吸附氢离子的数量变化推导出表面负电荷数量和性质<sup>[16-17]</sup>。从本研究的结果可以看出，在实验过程中，由于离子强度对表面电位的影响，如果实验过程中，离子强度发生变化，那么其对氢离子的吸附-解吸的影响是不容忽视的。此外，本文及其他相关研究的结果表明，离子强度变化通过对可变电荷表面电位的影响从而影响表面对阴阳离子的吸附是普遍存在的<sup>[8, 18]</sup>，因此，关于应用电位滴定法测定可变电荷表面电荷的方法还需进一步研究深化，以更好地真实反映表面电荷的本质。

## 4 结 论

有关连续性解吸对两种可变电荷土壤铁质砖红壤、红壤和高岭石在各种实验条件下的 $\Delta pH$ 影响的研究结果表明，离子强度变化对 $\Delta pH$ 的变化具有基本规律性，即如果解吸时体系离子强度降低，解吸后的体系pH将升高，反之则降低，离子强度差值越大，导致的 $\Delta pH$ 绝对值越大，且无论有无吸附性阳离子或吸附性阴离子的类型如何，体系pH变幅开始增大时均具有基本相似的 $pH_{\text{吸附}}$ 起始点，该起始点应该与高岭石ZPC紧密相关。研究结果表明，解吸过程中，导致上述体系pH的变化规律的根本原因是离子强度变化导致的高岭石可变电荷表面的表面电位变化的结果。鉴于高岭石与两种可变电荷土壤体系pH的变化规律基本相同，可以认为，高岭石乃离子强度变化导致的可变电荷土壤体系pH的变化中的一个主要因素。

## 参 考 文 献

- [1] Harter R D, Naidu R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, 65 (3): 597—612
- [2] 邹献中, 徐建民, 赵安珍, 等. 离子强度和pH对可变电荷土壤与铜离子的相互作用的影响. *土壤学报*, 2003, 40 (6): 845—851  
Zou X Z, Xu J M, Zhao A Z, et al. Effects of ionic strength and pH on interaction between  $Cu^{2+}$  and variable charge soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40 (6): 845—851
- [3] Paripurnanda L, Aravanamuthu V, Jaya K, et al. Cadmium sorption and desorption in soils: A review. *Environmental Science & Technology*, 2012, 42 (5): 489—533
- [4] 邹献中, 赵安珍, 季国亮. 可变电荷土壤吸附铜离子时氢离子的释放. *土壤学报*, 2002, 39 (3): 308—317  
Zou X Z, Zhao A Z, Ji G L. Release of hydrogen ions during adsorption of copper ions by variable charge soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39 (3): 308—317
- [5] 邹献中, 张超兰, 魏岚, 等. 电解质浓度对土壤吸附铜离子氢离子释放的影响. *土壤学报*, 2011, 48 (5): 964—970  
Zou X Z, Zhang C L, Wei L, et al. Effect of electrolyte concentration on release of hydrogen ions from soils adsorbing copper ions (In Chinese). *Acta Pedologica*

- Sinica, 2011, 48 (5): 964—970
- [ 6 ] Barrow N. J. The four laws of soil chemistry: The Leeper lecture 1998. Australian Journal of Soil Research, 1999, 37 (5): 787—830
- [ 7 ] 樊会敏, 赵艳, 刘新敏, 等. 非对称混合电解质体系中恒电荷颗粒表面与Stern电位的测定. 土壤学报, 2015, 52 (2): 200—206  
Fan H M, Zhao Y, Liu X M, et al. Principle for determination of surface potential and stern plane potential of constant charge particles in asymmetric mixed electrolyte solutions (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2015, 52 (2): 200—206
- [ 8 ] 邹献中, 张超兰, 宁建凤, 等. 不同浓度铜离子土壤的吸附-解吸行为. 土壤学报, 2012, 49 (5): 892—900  
Zou X Z, Zhang C L, Ning J F, et al. Behaviors of copper ions different in concentration in sorption-desorption by soils-and existence of weak-specific-adsorption state (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2012, 49 (5): 892—900
- [ 9 ] 杨少海, 陈勇, 刘辉, 等. 离子强度对铁质砖红壤铜离子连续解吸的影响. 土壤学报, 2014, 51 (6): 1290—1297  
Yang S H, Chen Y, Liu H, et al. Effect of ion-strength on successive desorption of copper ions in Hyper-Rhodic Ferralsol (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2014, 51 (6): 1290—1297
- [ 10 ] 张政勤, 罗文贱, 陈勇, 等. 不同NaNO<sub>3</sub>浓度下可变电荷土壤铜离子解吸率的分配和影响因素. 土壤学报, 2015, 52 (5):  
Zhang Z Q, Luo W J, Chen Y, et al. Distribution of Cu (II) desorption rate in variable charge soils relative to concentrations of NaNO<sub>3</sub> and its affecting factors (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2015, 52 (5): 1188—1195
- [ 11 ] 于天仁. 绪论//于天仁, 季国亮, 丁昌璞. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996: 1—8  
Yu T R. Introduction//Yu T R, Ji G L, Ding C P. Electrochemistry of variable charge soils (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996: 1—8
- [ 12 ] Stahl R S, James B R. Zinc sorption by iron-oxide-coated sand as a function of pH. Soil Science Society of America Journal, 1991, 55 (5): 1287—1290
- [ 13 ] Barrow N J. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. Journal of Soil Science, 1983, 34 (4): 733—750
- [ 14 ] Barrow N J. Reaction of anions and cations with variable-charge soils. Advances in Agronomy, 1985, 38: 183—230
- [ 15 ] 袁朝良. 几种土壤胶体电荷零点 (ZPC) 的初步研究. 土壤学报, 1981, 18 (4): 345—352  
Yuan Z L. A preliminary study of the zero point of charge (ZPC) of some soil colloid (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1981, 18 (4): 345—352
- [ 16 ] 张效年, 赵安珍. 电荷性质//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: 9—38  
Zhang X N, Zhao A Z. Surface charge//Yu T R, Ji G L, Ding C P. et al. Electrochemistry of variable charge soils (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996: 9—38
- [ 17 ] 刘永红, 吴金明, 董元彦, 等. 土壤表面电荷测定的两种方法之比较. 土壤学报, 2003, 40 (5): 745—749  
Liu Y H, Wu J M, Dong Y Y, et al. Comparison of two methods for determining surface charge of inorganic soil colloids (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2003, 40 (5): 745—749
- [ 18 ] 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. Australian Journal of Soil Research, 1980, 18 (4): 395—404

## Effect of Ionic-strength Change on the System pH of Variable Charge Soils and Kaolinite during Successive Desorption

LUO Wenjian ZHANG Zhengqin CHEN Yong ZOU Xianzhong<sup>†</sup>

(Institute of Agricultural Resource and Environment, Guangdong Academy of Agricultural Sciences

Key Laboratory of Plant and Fertilizer in South Region, Ministry of Agriculture,

Guangdong Key Laboratory of Nutrient Cycling and Farmland Conservation,

510640, China)

**Abstract** To investigate effect of change of ion-strength on change of pH ( $\Delta$ pH) during successively desorption, a serious desorption tests were conducted on using electrolyte solutions, including de-ionized

water, varied in  $\text{NaNO}_3$  concentration from low to high, to desorbed successively copper ions or calcium ions adsorbed by two variable charge soils (Ali-Haplic Acrisol from Jinxian of Jiangxi and Hyper-Rhodic Ferralsol from Kunming of Yunnan). To explore relative mechanism further, kaolinite is also be used, and the similar experience processes have also been conducted without the addition of bivalent adsorbing cations. Results showed that de-ionized water and  $\text{NaNO}_3$  electrolyte solutions differed in effect on  $\Delta\text{pH}$ , when samples were successively desorbed in de-ionized water,  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ ,  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ ,  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ , respectively, no matter if the addition of bivalent adsorbing cations, or the type of cations adsorbed (specific adsorption ions or electrolyte adsorption ions). Although the value of  $\Delta\text{pH}$  is different in different condition of desorption and different samples, the tendency of change of  $\Delta\text{pH}$  is just the same. In general,  $\Delta\text{pH}$  was always positive, when the samples were desorbed in de-ionized water, and was generally negative when desorbed in  $\text{NaNO}_3$ .  $\Delta\text{pH}$  will decrease with the increasing times of desorption in de-ionized water, and will be maintain not change or slight increase when desorbed in the same concentration of  $\text{NaNO}_3$  solution for the second or the third times. There is seemly the similar point of beginning of  $\text{pH}_{\text{ad}}$  (pH of equilibrium suspension of adsorption) for the variable charge soils and kaolinite, which is relative to the ZPC (Zero Point of Charge) of kaolinite, when desorption occurred in de-ionized water and  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$  for the first time. The tendency of change of value of  $\Delta\text{pH}$  of which supporting electrolyte is  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ , is sharper than that supporting electrolyte is de-ionized water, when  $\text{pH}_{\text{ad}}$  is above the special point, no matter the desorption was occurred in de-ionized water or in  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ . As  $\text{pH}_{\text{ad}}$  is higher than that point that above-mentioned, the absolute value of  $\Delta\text{pH}$  will become larger in most situation. For the first desorption in  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ ,  $\Delta\text{pH}$  will get the largest absolute value. Because the pH of desorption liquid is just the same as that of the equilibrium suspension of the previous adsorption or desorption, the change of  $\Delta\text{pH}$  should not be attributed to the difference of pH before and after desorbing, it can only attribute to the process of desorption, during which excluded the effect of other factors on  $\Delta\text{pH}$ , for example, the hydrolysis of copper, the similar changes of ion-strength is always existed. According to the theory of four layer and newest report that was about the effect of change of ion-strength on the surface potential of variable charge surface, the increasing ion-strength is always lead to decrease of absolute value of surface potential, vice versa. Base on the above-mentioned observation, it suggest that one of the root causes that lead to this phenomena should be contributed to the change of surface potential of variable charge soils and kaolinite which caused by the change of ion-strength, on the other hand, considering the similar law of change of  $\Delta\text{pH}$  with the increasing  $\text{pH}_{\text{ad}}$ , and kaolinite is the main component of the two variable charge soils tested, it can be assumed that kaolinite is the main factors that decide the regular pattern of change of  $\Delta\text{pH}$  caused by the change of ion-strength in variable charge soils.

**Key words** Variable charge soil; Kaolinite; Successive desorption; Ion-strength; Characteristic of pH change

(责任编辑：汪叔生)