

# 可变电荷土壤对 $\text{SO}_4^{2-}$ 的吸附 和解吸与 pH 的关系\*

章钢娅 张效年

(中国科学院南京土壤研究所 土壤固物质循环实验室)

## 摘 要

本工作选用了 6 个可变电荷土壤原土标本,加入不同量的  $\text{SO}_4^{2-}$  后测定其在不同 pH 时对  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附量或释放量,发现  $\text{SO}_4^{2-}$  吸附量随  $\text{SO}_4^{2-}$  加入量增加而增加,随 pH 升高而减少。除砖红壤外,其余土壤在加入不同量  $\text{SO}_4^{2-}$  时的  $\text{SO}_4^{2-}$  吸附量与 pH 的关系曲线有最终汇集于某 pH 的趋势。根据恒定 pH 条件下  $\text{SO}_4^{2-}$  加入量和吸附量之间的直线关系,方程的斜率反映土壤对  $\text{SO}_4^{2-}$  亲和力的强弱,发现各土壤对  $\text{SO}_4^{2-}$  的亲合力有显著差异,且均随 pH 升高而减弱。反应土壤库(RSP)的值可以用来作为衡量土壤活性  $\text{SO}_4^{2-}$  或有效  $\text{SO}_4^{2-}$  的一个尺度。除砖红壤外,其余各土的 RSP 值随 pH 升高而增加。

硫是动植物的必须元素之一,它在自然界中的形态转化和迁移循环在地球化学、土壤学和生物学上都有重要意义。 $\text{SO}_4^{2-}$  的存在是土壤中硫的转化过程中的重要步骤,是土壤圈中硫循环的重要环节之一。土壤中的  $\text{SO}_4^{2-}$  以动态平衡形式分配在固液相之中,其分配比例受土壤固液相中各种因素的影响和制约。因此,研究土壤对  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附和解吸特点是极为重要的。

我国热带、亚热带地区分布着的大面积红壤类土壤属可变电荷土壤。这类土壤对  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附特点与温带地区的恒电荷土壤有诸多不同。我国热带、亚热带地区也是受酸雨污染的主要地区。我国酸雨的化学组成以硫酸为主。这些酸性成份随雨水进入土壤后的去向以及土壤酸化后对  $\text{SO}_4^{2-}$  的影响等都与该土壤对  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附和解吸特点有密切的关系。

关于土壤对  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附方面的工作已有一些报导<sup>[1,2,3]</sup>,但大多是单因子影响的研究结果。最近 Nodvin 等<sup>[4,5]</sup> 提出用吸附线的参数及反应土壤库(RSP)的概念来综合评价  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附和释放特征,并用一灰化土作了示例。他们发现在 pH 恒定情况下,  $\text{SO}_4^{2-}$  加入量(Xi)和吸附量(RE)是直线关系,公式表示为:  $RE = mXi - b$ 。pH 变化只改变斜率(m)和截距(b)。另外还引入了 RSP 的概念,定义为土壤中易被置换的  $\text{SO}_4^{2-}$ ,公式表示为:  $RSP = b/(1 - m)$ 。根据这一概念,本工作比较研究了几种红壤、黄壤对  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附和释放与 pH 的关系。

## 一、材料和方法

选用 6 个红壤、黄壤原土样品(表1),加入不同量  $\text{SO}_4^{2-}$  后测定在不同 pH 时对  $\text{SO}_4^{2-}$  的

\*本工作为国家自然科学基金课题。

表1 土壤基本情况

编号	类型	采集地点	母质	深度 (cm)	pH*
1	红壤	广西南宁	页岩	0—10	4.1
2	红壤	广西桂林	第四纪洪积物	30—40	5.3
3	红壤	广西柳州	砂岩	100以下	4.7
4	黄壤	贵州贵阳	砂岩	30—40	4.7
5	红壤	广西南宁	第四纪红色粘土	20—30	5.1
6	砖红壤	广东徐闻	玄武岩	20—50	5.1

\* 土:水为1:10

吸附或释放量,再由其吸附曲线找出各个pH所对应的 $SO_4^{2-}$ 加入量( $X_i$ )和 $SO_4^{2-}$ 吸附量(RE)的值,作出一系列恒定pH下的 $SO_4^{2-}$ 加入量和吸附量的相关直线方程,这样就可以分别得到一系列斜率( $m$ )值和截距( $b$ )值。

**$SO_4^{2-}$ 吸附量测定方法** 土样通过60目筛,称取5.00g于离心管内,以土:液为1:10加入水或不同浓度的 $SO_4^{2-}$ 溶液,用 $HNO_3$ 或 $NaOH$ 调节至合适的pH值,恒温下振荡1

小时并放置10小时后测定pH值,然后离心,用钡电极电位滴定法测定清液中的 $SO_4^{2-}$ 含量<sup>[6]</sup>。加入量减清液中的量即为土壤在该浓度溶液中对 $SO_4^{2-}$ 的吸附量。

## 二、结果和讨论

(一)pH对 $SO_4^{2-}$ 吸附量的影响 图1和图2分别为一个砖红壤和一个红壤(2号)的吸附量与pH的关系曲线。6种土壤共同的特点是,加入的 $SO_4^{2-}$ 越多吸附量也越高,随pH升高吸附量逐渐减少,pH影响的程度随 $SO_4^{2-}$ 加入量的增高而增加。除砖红壤外,其余土壤不同 $SO_4^{2-}$ 加入量( $X_i$ )的 $SO_4^{2-}$ 吸附量(RE)与pH的关系曲线都与红壤(2号)相似,有最终汇集于某pH的趋势。

各土壤对 $SO_4^{2-}$ 的吸附量有很大差异。例如,当 $SO_4^{2-}$ 加入量为1.50me/100g,pH5时,砖红壤最大,为1.20me/100g,红壤(1号)最小,为-0.28me/100g。

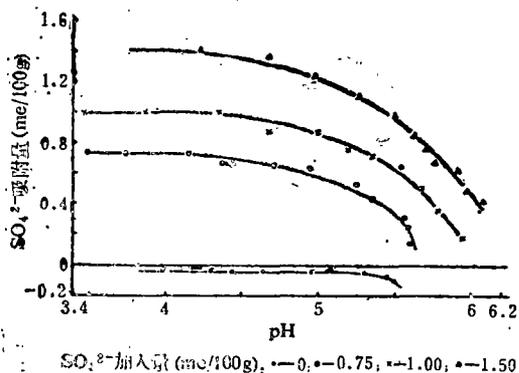


图1 砖红壤对 $SO_4^{2-}$ 的吸附量与pH的关系

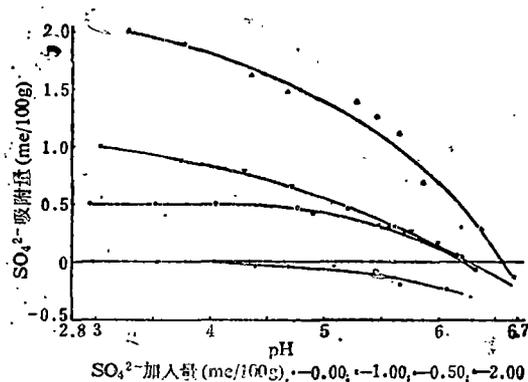
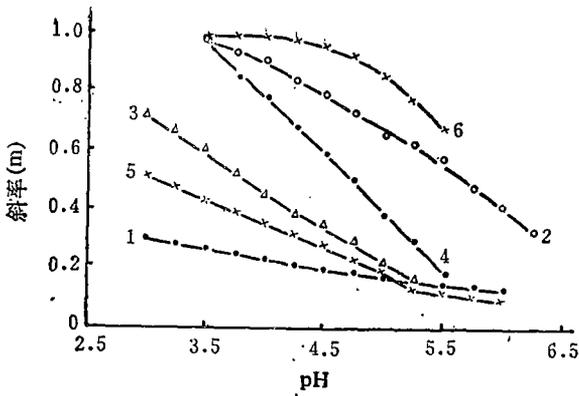


图2 红壤(2号)对 $SO_4^{2-}$ 的吸附量与pH的关系

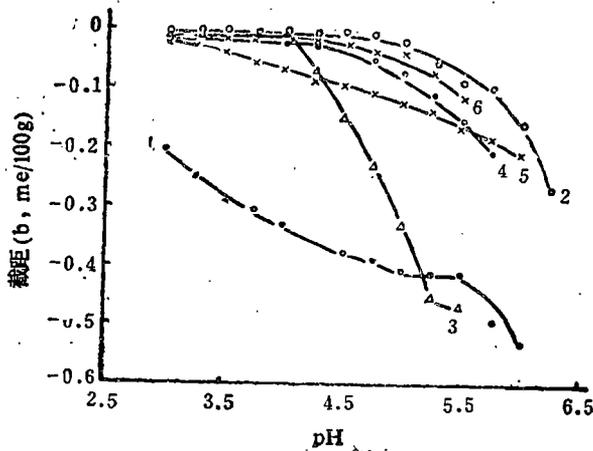
由于土壤原含有或多或少的 $SO_4^{2-}$ ,在加入一定量 $SO_4^{2-}$ 后随pH的升高RE可由正值转为负值,表示土壤向溶液中释放 $SO_4^{2-}$ 。吸附量和释放量相等时RE即为0,此时的pH值除与 $SO_4^{2-}$ 加入量有关外,也因土而不同。以加入量为1.50me/100g时为例,各土壤在RE为0时的pH值次序为:砖红壤pH6.42>红壤(2号)pH6.40>黄壤pH5.66>红壤(5号)pH5.57>红壤(3号)pH5.00>红壤(1号)pH3.70。

(二)pH对 $SO_4^{2-}$ 吸附强度的影响 上述两个公式中的斜率 $m$ ,是 $SO_4^{2-}$ 在固液相中的分配系数,即吸附在土壤上的分数。它反映土壤对 $SO_4^{2-}$ 吸附的强度。从图3可看出,6种土壤对 $SO_4^{2-}$ 的亲合力有很大差异,并且都随pH的升高而减弱。6种土壤在pH<5时对 $SO_4^{2-}$



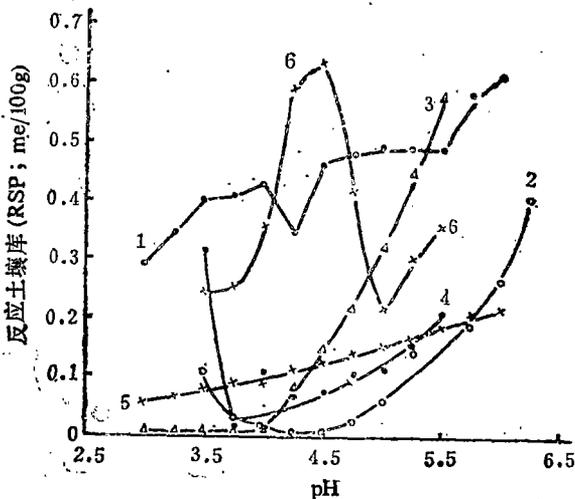
注：图中1, 2, 3, 4, 5, 6为土壤编号

图3 斜率(m)与pH的关系



注：图中1, 2, 3, 4, 5, 6为土壤编号

图4 截距(b)与pH的关系



注：图中1, 2, 3, 4, 5, 6为土壤编号

图5 反应土壤库(RSP)与pH的关系

亲和力大小次序为砖红壤>红壤(2号)>黄壤>红壤(3号)>红壤(5号)>红壤(1号)。在pH 4时,前三者80%以上 $\text{SO}_4^{2-}$ 被吸附,并从pH 3.5时亲和力几乎相等开始各自以不同的速度随pH升高而下降。在pH 3时,后三者吸附30—70%,当pH升至5以上,都降低到20%以下。砖红壤含有大量氧化铁、铝,对 $\text{SO}_4^{2-}$ 表现出特别强的亲和力。pH 4.5以下吸附量90%以上,pH升高到5.5时仍有近70%被吸附。红壤(1号)系表土,吸附能力较弱,可能与原土本身含有较多的 $\text{SO}_4^{2-}$ 及表土中的有机质使土壤负电荷增加有关。

(三)pH与土壤 $\text{SO}_4^{2-}$ 释放能力的关系 上述公式中的截距b,表示 $X_i$ 为0时 $\text{SO}_4^{2-}$ 的释放量,即未加 $\text{SO}_4^{2-}$ 时原土的 $\text{SO}_4^{2-}$ 释放量。从图4看出,各土壤的释放量随pH的升高有不同程度的增加。红壤(2号)、黄壤和砖红壤在pH低于4.5左右时, $\text{SO}_4^{2-}$ 释放极少,pH再升高才有明显增加。含有较多 $\text{SO}_4^{2-}$ 的红壤(1号)在pH低时释放量就比其他土壤高得多,随pH的升高释放量也明显增大。红壤(3号)也有较多的 $\text{SO}_4^{2-}$ ,但只在pH大于4以后,才随pH的升高,释放量急剧增加。各土的b值及其变化趋势与 $X_i$ 为零时的释放量也很一致(图1, 2)。

RSP是吸附线的斜率和截距的综合参数。其值可以作为土壤的活性 $\text{SO}_4^{2-}$ 或有效 $\text{SO}_4^{2-}$ 的一个尺度。从图5看出,除砖红壤外,其他各土的RSP值的总趋势随pH的升高而增大,其中红壤(2号, 3号)和黄壤在pH 3.5—4.0处出现一最小值。砖红壤与众不同的是在pH 4.5处出现很大的峰值。各土壤的RSP值的大小次序在不同pH时有所不同。从这些RSP值的变化推

想, 土壤 $\text{SO}_4^{2-}$ 的释放除受土壤原含 $\text{SO}_4^{2-}$ 的影响外, 尚有其他因素的影响。

### 参 考 文 献

- [1] Aylmore, L. A. G. Karim, M. and Quirk, J. P. Soil Sci., 103: 10-15, 1967.
- [2] Couto, W., Lathwell, D.J. and Boulden, D. R. Soil Sci., 127: 108-116, 1979.
- [3] G. Y. Zhang, X. N. Zhang and T. R. Yu, J. Soil Sci., 38: 29-38, 1986.
- [4] Nodvin, S. C., C. T. Drisoll and G. E. Likens Soil, Sci., 142: 27-35, 1986a.
- [5] Nodvin, S. C., C. T. Drisoll and G. E. Likens Soil, Sci., 142: 69-75, 1986b.
- [6] 章炳炬、张效年, 用钡电极指示微机控制电位滴定法测水土中的硫酸根, 化学传感器, 第9卷, 第1期, 46-49页, 1989。

(上接第233页)

+ 0.919\*\*n = 17)。利用Al和Ti与其它元素的相关关系可以说明元素在土壤中的相对活跃程度和土壤的发育阶段。与Al、Ti负相关越显著, 元素的迁移和富集程度就越大。钙质变性土中, Al、Ti和Sr、Ca呈显著负相关, 说明Sr和Ca是钙质土壤中迁移富集最活跃的元素。钙质结核正是这种迁移与富集的产物。另外, Na、K、Sr三种元素间呈极显著正相关, 且Na、Sr和Al又呈极显著负相关, 而Na和K并不在结核中富集。说明Na、K以及Sr三种元素是钙质变性土中易淋溶的元素, 随着成土过程的进行, 矿物风化所释放的Na、K和Sr不断淋溶或迁出土体。

总之, 钙质变性土中元素的迁移积累, 既有钙层土中伴随着碳酸钙的积累而出现的Ca、Sr的积累, 有时还有Ba的积累; 又有水成土在氧化还原条件下出现的Mn、Fe、Co、Ni等变价元素的迁移积累<sup>[12]</sup>, 同时, 也涉及到P的迁移积累。因此, 钙质变性土兼有钙层土和水成土又不完全相同于它们的成土地球化学特点。这是土壤地球化学性质和土壤物理化学性质决定的。

### 参 考 文 献

- [1] Smith, D. 著(李连捷等译), 土壤系统分类概念的理论基础, 442-451页, 北京农业大学出版社, 1988。
- [2] Wilding, L. P., & R. Puentes., Vertisols, p. 17-18, Texas A&M University Printing Center 1988.
- [3] 黄瑞采等, 中国变性土和变性土壤的地理分布, 南京农业大学学报, 10(4):63-68, 1987。
- [4] 龚子同, 我国成土风化的地球化学类型, 土壤专报, 37号, 1-22页, 1980。
- [5] 刘良梧等, 钙质结核放射性碳断代的研究, 土壤学报, 23(2):106-112, 1986。
- [6] 熊毅等编著, 《土壤胶体》第一册, 132-247页, 科学出版社, 1983。
- [7] Mermut, A. R. & G. S. Dasog, Soil Sci. Soc. Am. J., 50: 382-391, 1986.
- [8] A. N. 彼列补曼著(龚子同等译), 后生地球化学, 118-122页, 科学出版社, 1975。
- [9] 南京大学地质学系编, 地球化学, 120-125页, 科学出版社, 1979。
- [10] 戴昭华等, 天津地区土壤中若干金属元素间的相关性, 土壤学报, 21卷3期, 1984。
- [11] 龚子同等著, 土壤地球化学的进展和应用, 281-296页, 222页, 科学出版社, 1985。
- [12] Gong Zitong, Advances in Soil Science, 5:179-200, 1986.