DOI:10.13758/j.cnki.tr.2002.02.002

可变电荷土壤及矿物的交换性碱①

周世伟　章钢娅　张效年

(中国科学院南京土壤研究所　南京　210008)

摘　要　可变电荷土壤及矿物的酸度特征具有明显的两性性质，以往对其酸性研究颇多，而对它同时表现出交换性碱认识甚少。近三、四十年来，随着对阴离子吸附研究的深入，对可变电荷土壤及矿物的交换性碱有了全新的认识。本文从交换性碱的研究方法、释放机理、交换性碱的影响因子及动力学性质等方面进行了较为全面的综述。

关键词　可变电荷土壤；交换性碱；专性吸附阴离子；配位交换

1　引言

可变电荷土壤主要指以高岭石为主并含有大量氧化铁、铝的土壤。根据现代土壤电化学理论[1]，这类土壤最突出的特点是表面同时带有正电荷和负电荷，并且表面电荷依据 pH 等环境条件而变化。由于表面电荷的两性特点，使得这类土壤的离子吸附性质和酸度特征都表现为两性，可同时吸附阴离子和阳离子，可同时出现交换性碱和交换性酸。

可变电荷土壤一般分布于热带和亚热带，高度风化淋溶使得土壤表面主要吸附着 H^+、Al^{3+}离子和 OH^-离子。当它与电解质溶液接触后，吸附的 H^+、Al^{3+}离子被电解质阳离子置换进入溶液，产生交换性酸，使土壤悬液 pH 降低；而表面吸附的 OH^-离子被电解质阴离子置换进入溶液，产生交换性碱，使土壤悬液 pH 升高。这两种置换反应同时发生，土壤悬液表现出的酸度取决于二者相对置换能力的大小。

在我国，可变电荷土壤主要分布于长江以南酸性红壤地区。该地区正是我国的重酸雨地区，酸雨会加速土壤酸化。因为土壤酸度是限制作物增产的重要因子，所以酸的影响令人关注。阴离子专性吸附可以释放 OH^-离子，中和一部分酸，起到缓冲作用。可见，研究专性吸附阴离子的交换性碱，具有重要的现实意义。过去，人们只认识到这类土壤的酸性，并对交换性氢、铝做了大量工作，而对它同时具有交换性碱认识甚少。自从 20 世纪 30 年代 Mattson 依据胶体化学观点，认为土壤胶体具有两性性质，由不同比例的酸基胶体(SiO_2, 腐殖质)和碱基胶体(三氧化二物)组成，从而提出交换性酸和交换性碱及交换中性点的概念以来[2,3]，特别是 20 世纪 60 年代后，随着对铁、铝氧化物和可变电荷土壤表面化学性质研究的深入，确立了阴离子配位交换理论，使得人们对土壤交换性酸和交换性碱有了新的认识，交换性碱的研究得到了长足发展。很显然，对交换性碱进行全面深入的研究，可加深对可变电荷土壤酸度的两性特征的认识，加深对土壤表面性质的较全面深刻的了解，对正确进行土壤管理起着重要的指导作用。

鉴于交换性碱研究的理论和实际意义，本文拟从下面几个方面对其进行较全面的综述。

① 国家自然科学基金（49971046）和国家自然科学基金重点项目（49831005）资助

2 研究方法

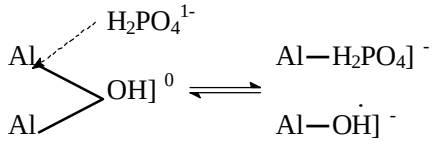
较早的研究以 ΔpH 表征 OH^- 释放，例如 Kelly 和 Midgley[4] 及 Rajan 和 Fox[5] 用土壤在 KH_2PO_4 溶液与在 H_2O 中的 pH 之差表示磷酸盐的羟基释放；Chao 等[6] 用土壤在 K_2SO_4 溶液与在 KCl 溶液的 pH 之差表示硫酸盐的羟基释放；Mekaru 和 Uehara[7] 以土壤在 K_2SO_4 溶液和在 H_2O 中的 pH 之差表示硫酸盐的羟基释放。这种表示只能作定性的描述，不能作严格意义上的比较。因为不同的 pH 范围，相同的 ΔpH，OH^- 浓度可以相差几个数量级。后来，张效年等[8] 将 pH 值的变化，换算成相应的 H^+ 或 OH^- 离子数量的变化，来表示土壤的交换性酸、碱。这比用 ΔpH 表示具有定量化和合理性，但是，由于不同土壤其 pH 值不同，相互之间同样不能作严格比较。而且，上述的各种表示方法，实际上是交换性碱和交换性酸中和后的净结果，不能真实反映阴离子的交换性碱。

发展起来的最为成熟能够定量表示的方法是反滴定法[9~33]，即事先将土壤或矿物悬液调至需要的 pH 值，加入吸附阴离子后，用一定浓度的酸将悬液滴定至起始的 pH，所消耗的酸量认为是释放的 OH^- 量。在此基础上，有人做了少许变化，如何群和陈家坊[34] 先将加有专性吸附阴离子的土壤悬液反应后离心，取清液，加入一定量的酸，再用标准碱溶液滴定，同时做加有等量专性吸附阴离子及等量酸的空白滴定，二者消耗的碱量之差即作为羟基释放量；Bhatti 等[35] 认为将有和无所研究的吸附阴离子的土壤悬液，在相同条件下，用碱从起始 pH 滴定到某设定终点 pH，二者消耗的碱量之差即是 OH^- 释放量。反滴定方法比用 ΔpH 要合理得多，因为是定量表示，使得不同土壤之间可以相互比较，所以，该方法得到了广泛的应用。但是，这样得到的交换性碱，仍是中和交换性酸后的净结果，不能反映阴离子作用的实际羟基释放量。

章钢娅和张效年根据 ClO_4^- 是阴离子中替代表面 OH 最弱的离子，假定 ClO_4^- 替代的 OH^- 量为零，认为在 $NaClO_4$ 溶液中的交换性酸即是 Na^+-交换性酸，从而得出吸附阴离子的交换性碱为在其钠盐溶液中的交换性碱加上同条件下在 $NaClO_4$ 溶液中的交换性酸[32,33]。这样得出的阴离子交换性碱虽不是真正的交换性碱，但是却更接近真实值，不失为一种较好的表示方法。

3 羟基释放机理

这里主要介绍表面羟基与专性吸附阴离子配位交换释放机理。当阴离子和弱酸在土壤或氧化物矿物表面产生专性吸附时，它们进入 Fe、Al 原子的配位壳，直接与 Fe、Al 原子配位，形成各种内层表面络合物（单配位体络合物、双核桥键或六元环络合物、单核双配位体络合物等），释放 OH^- 离子及水分子。即发生了配位交换反应，该反应遵循质量作用定律[5,9~22,36~46]。红外光谱及 X-射线光电子能谱法等证实其反应位主要是（氢）氧化铁的 A-型 OH(Fe-OH,Fe-OH_2) 和（氢）氧化铝及粘土矿物边缘暴露的 Al(OH)H_2O 基团[19,39~45]，Rajan 等[10] 表明阴离子浓度高时，使 Al-OH-Al 发生破裂，从而与阴离子反应释放 OH^- 离子，反应式如下：



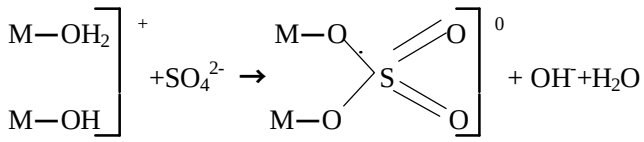
$Al—OH]^- + H_2PO_4^- \rightleftharpoons Al—H_2PO_4]^- + OH^-$

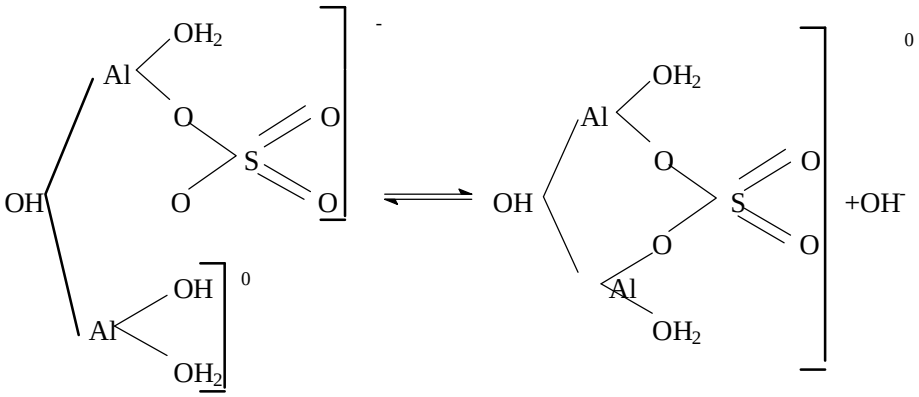
对一价阴离子如 F^-**离子，配位交换反应只生成单配位体络合物**(M-F)**。基本反应式如下：**

$M—OH + F^- \rightarrow M—F + OH^-$

对二价含氧阴离子如 SO_4^{2-}**离子，配位交换反应可生成单配位体络合物**(M-SO_4)**和双核桥键络合物**(M-O-SO_2-O-M)**或六元环络合物。基本反应式如下：**

$M—OH + SO_4^{2-} \rightarrow M—SO_4^- + OH^-$





有人发现在氧化铝表面生成 Al-SO_4 **化合物**[47,48]**和** Al-PO_4 **化合物**[49]**，也会释放** OH^-**离子，基本反应式为：**

$3Al(OH)_3 + K^+ + 2SO_4^{2-} = KAl_3(OH)_6(SO_4)_2 + 3OH^-$

$4Al(OH)_3 + SO_4^{2-} = Al_4(OH)_{10}(SO_4) + 2OH^-$

$Al_2O_3 \cdot nH_2O + (7-2A-n)H_2O + 2Na_{3-A}H_APO_4 = 2Al(OH)_2H_2PO_4 + (6-2A)NaOH$

$(0 \leq n \leq 3, 0 \leq A \leq 3)$

$Al_2O_3 \cdot nH_2O + (3-2A-n)H_2O + 2Na_{3-A}H_APO_4 = 2AlOHNaPO_4 + (4-2A)NaOH$

$(0 \leq n \leq 3, 0 \leq A \leq 2)$

何群和陈家坊[34]**也表明** NaF **与粘土矿物作用时进入溶液的羟基，主要是表面形成冰晶石**(Na_3AlF_6)**之故。**

为深入研究羟基释放机理，Zhang **和** Zhang[32]**尝试将释放的羟基进行形态区分。他们根据双电层的基本原理，靠向土壤悬液中加入一定量的中性盐以维持电解质溶液浓度足够高(如** 2.0M $NaClO_4$**)，来压缩双电层，使电性吸附的** OH^-**小到可忽略。此时释放的** OH^-**认为是专性吸附阴离子配位交换产生的。而在稀电解质溶液中，释放的** OH^-**量扣除配位交换的** OH^-**，可作为电性吸附** OH^-**。他们通过这种形态区分，将释放的羟基归于阴离子配位交换反应和阴离子电性吸附的共同作用，而且各个作用机理所占的比例依据支持电解质浓度和溶液** pH **值等的不同而变化。**

4 交换性碱的影响因子

4.1 专性吸附阴离子的影响

通常情况下，随阴离子加入量的增大，其吸附量将增加，OH^-释放量也随之增加。若OH^-释放量对阴离子吸附量作图，其斜率即是 OH/A(每吸附 1mol 阴离子释放的羟基量)。He 等[22]提出了热力学计算 OH/A 的方法。他们根据 Gibbs 公式：

$$-dg = \sum \Gamma_i d m_i$$

这里 γ 为固－液界面的表面张力，Γ_i 和 μ_i 分别为组分 i 的表面超浓度和化学势。推导出包含吸附剂、强电解质 M_2A、支持电解质 MX、强碱 MOH 和 H_2O 的体系中：

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{OH^-}}{\partial \Gamma_{A^{2-}}}\right)_{a_{OH^-}} = \left(\frac{\Delta \log[A^{2-}]}{\Delta pOH}\right)_{\Gamma_{A^{2-}}} = -\left(\frac{\Delta \log[A^{2-}]}{\Delta pH}\right)_{\Gamma_{A^{2-}}}$$

其中 Γ_{OH^-} 和 $\Gamma_{A^{2-}}$ 分别为 OH^- 和 A^{2-} 的表面超浓度，$\Gamma_{OH^-}/\Gamma_{A^{2-}}$ 即是 OH/A；a_{OH^-} 指溶液中的 OH^- 活度；$[A^{2-}]$ 为溶液中 A^{2-} 的平衡浓度。

这样，首先恒定各个 pH，$\log\Gamma_{A^{2-}}$ 对 $\log[A^{2-}]$ 作图，然后保持 $\Gamma_{A^{2-}}$ 恒定，就可计算两间隔 pH 的中间 pH 的 $OH/A = -\Delta\log[A^{2-}]/\Delta pH$。

羟基随阴离子吸附的释放曲线形式各异，有的表现斜率增加[12,14,16,17,20,22,28]；有的出现斜率降低[18,31]；有的呈直线[11,15,23,26,29,30]；有的更加复杂，如 Rajan 等[10]证实磷酸盐在水化氧化铝上的 OH^- 释放曲线斜率随磷酸盐吸附增加而增加，达到最大值 1 后产生一斜率较低（0.5）的直线，即出现明显的折点。Zhang 等[27]表明可变电荷土壤上 OH^- 释放曲线随硫酸盐吸附出现一明显的折点，折点前斜率为 0.3～0.35，折点后斜率下降。Rajan 和 Watkinson[12]在水铝英石的磷酸盐吸附及 Parfitt 等[13]在三水铝石的草酸盐吸附中得到的羟基释放曲线也有明显的折点。只有 Rajan 及合作者[10,14,15]，Guadalix 和 Pardo[29]对羟基释放曲线进行了方程拟合。

有证据表明可变电荷土壤的 OH/A[18]远低于纯氧化物或粘土矿物上的 OH/A[14,15,29]。毋庸置疑，专性吸附阴离子不同，羟基释放量明显不同，如氟化物的羟基释放量远高于硫酸盐的羟基释放量，且 OH/F 也远大于 OH/SO_4[18]。

4.2 pH 的影响

随 pH 升高，可变电荷土壤或矿物的正电荷减少，负电荷增加，使得阴离子的专性吸附减少，OH^- 释放也随之降低[18,24,31~33]。但 Rajan 等[10]表明水化氧化铝吸附磷酸盐时 OH^- 释放在 pH5.1 低于 pH6.2。相似地，Bhatti 等[35]得出草酸盐在灰化层吸附时羟基释放量在 pH3.5 小于 pH4.5 和 5.5。Perrott 等[25]证实 OH^- 释放在晶体矿物上随 pH 升高而降低，而在非晶体矿物和结晶差矿物上保持恒定或甚至增加。He 等[22]显示 SO_4^{2-} 吸附中，γ-Al_2O_3 在较高 pH，释放更多的 OH^-；而高岭石在较低 pH，释放更多的 OH^-。

随 pH 升高，由于表面 $M\text{-}OH_2$ 位减少，而表面 M-OH 位比例增加，专性吸附阴离子配位交换 OH^- 的比例增大；同时，阴离子吸附减少。所以一般情况下，OH/A 随 pH 升高而增加[10,19,22,30~35]。但 Hue 等[50]和 Shao 等[51]却认为 OH/A 随 pH 升高而下降。

4.3　其它影响因子

羟基释放除了主要受所加入的专性吸附阴离子的种类、浓度及溶液 pH 的控制和影响外，吸附剂的特性和支持电解质的浓度等也有显著的影响。

Kelly 和 Midgley[4]表明磷酸盐在氧化铁上的 OH^- 释放量大于在高岭石上的 OH^- 释放量。Saeki 等[21]显示随亚硒酸盐吸附，氧化锰上的 OH^- 释放量明显低于针铁矿上的 OH^- 释放量。Perrott 等[25]表明 OH^- 释放在晶体矿物上非常少，而在非晶体矿物和结晶差的矿物上较多。即随矿物结晶度的增加，OH^- 释放量减少。他们还认为 OH^- 释放量与 5%Na_2CO_3 冷溶液提取的氧化铝高度相关[24]。章钢娅和张效年[33]证实砖红壤交换性碱大于红壤的交换性碱，这也是在于砖红壤比红壤含有较高的氧化铁。

Zhang 和 Zhang[31]显示随支持电解质($NaClO_4$)浓度增加，Cl^- 的交换性碱减少，逐渐变得不受 $NaClO_4$ 浓度影响。他们也证实随 $NaClO_4$ 浓度增加，SO_4 交换性碱减少[32]。Bhatti 等[35]表明有机质抑制草酸盐的羟基释放。张效年等[8]证实电渗析处理会增加土壤的交换性碱。Chao 等[6]认为羟基释放量随土/水比增加而增加。Perrott 等[24]也证实羟基释放随土/水比呈直线增加，且出现折点。

5　羟基释放动力学

Huang 和 Jackson[9]显示氟化物在层状硅酸盐和氧化物上的 OH^- 释放速率起初 30 分钟很快，以后变慢，至 24 小时后达平衡。Rajan 等[10]认为磷酸盐在水化氧化铝上的 OH^- 释放最初是极其快的，随后较快，然后是一慢过程。他们的结果表明 3 小时内的释放量的 65% 在 1 分钟内完成。另外，Rajan[14]显示硫酸盐在水化氧化铝上的 OH^- 释放与其吸附相似，10 分钟释放 85%，1 小时约释放 95%。而 Zhang 等[18]表明可变电荷土壤上硫酸盐的 OH^- 释放在 1 分钟为 70%，4 分钟为 80%，7 分钟几乎已经释放完全。显然比在纯矿物上要释放的快。

对羟基释放动力学的研究，当前仍停留在定性描述上，已有的文献只有 Bhatti 等[35]认为草酸盐在灰化层吸附时 OH^- 释放最初遵循一级动力学公式。

6　结论及展望

通过以上的叙述，对可变电荷土壤或矿物的交换性碱，可得到下面几点结论：

1．专性吸附阴离子与可变电荷组分(氧化铁、铝，高岭石等)的表面 OH 发生配位交换反应可产生交换性碱。目前研究交换性碱的常用方法是反滴定法。

2．交换性碱主要受专性吸附阴离子的种类和加入量，支持电解质的种类和浓度及溶液的 pH 控制和影响，一般表现为随阴离子加入量的增加，羟基释放量增加；随 pH 的升高，羟基释放量减少；随支持电解质浓度增加，交换性碱减少，尤其电性吸附的 OH^- 减少更为明显。

3．羟基的释放动力学与专性阴离子的吸附过程有密切关系。有的速率很快，常在几分钟内完成。有的则较慢。

对今后交换性碱研究的一些展望：

1．加强羟基释放动力学研究。从各种条件下羟基释放的动态变化，可以分析探讨羟基的释放规律和机理。

2．释放羟基的形态区分。积极寻求恰当的方法，将释放的羟基区分为与 M-OH 配位交换的、扩散双电层电性吸附的、表面其它位产生的、矿物破裂分解的等形态，就能深刻探讨羟基的释放机理及与阴离子专性吸附的关系。

3．研究方法的改进。因为可变电荷土壤具有两性性质，加入阴离子时又不可避免地引入阳离子，这样，产生交换性碱的同时会产生交换性酸。所以，研究交换性碱时，要尽可能减小交换性酸的影响，即反映阴离子交换性碱真实值。

4．模型研究。对离子吸附，已经提出了各种各样的模型，如 Langmuir，Freundlich 等吸附等温式，还有恒电容模型[52~54]、三层模型[55]、四层模型[56]及其它表面络合模型[57]。而交换性碱的数学模型几乎没有。这是几十年来交换性碱研究中的最大缺陷，应该建立一个能同时用于交换性碱和交换性酸的数学模型，以便对可变电荷土壤及矿物的酸度变化进行预测。

参 考 文 献

1 **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**，1996，1~8

2 Mattson Sante. Soil Science, 1931, 31:311~331

3 Mattson Sante. Soil Science, 1931, 32:343~365

4 Kelly Joseph B. and Midgley A.R. Soil Science, 1943, 55:167~176

5 Rajan, S. S. S. and Fox R.L. Soil Science Society of America Proceedings, 1975, 39:846~851

6 Chao, T. T., Harward M. E. and Fang S.C. Soil Science, 1965, 99:104~108

7 Mekaru, T. and Uehara G. Soil Science Society of America Proceedings, 1972, 36:296~300

8 **张效年，赵安珍，章钢娅，张宏．华南红壤的交换性碱和交换性酸．土壤学报**，1990，27 (3):270~279

9 Huang, P.M. and Jackson M.L. Soil Science Society of America Proceedings, 1965, 29:661~665

10 Rajan, S. S. S. Perrott K.W. and Saunders W.M.H. Journal of Soil Science, 1974, 25:438~447

11 Rajan, S.S.S. and Perrott K.W. Journal of Soil Science, 1975, 26:257~266

12 Rajan, S.S.S. and Watkinson J.H. Soil Science Society of America Journal, 1976, 40:51~54

13 Parfitt, R.L., Fraser A.R., Russell J.D. and Farmer V.C. Journal of Soil Science, 1977, 28:40~47

14 Rajan, S.S.S. Soil Science Society of America Journal, 1978, 42:39~44

15 Rajan, S.S.S. Soil Science Society of America Journal, 1979, 43:65~69

16 Rajan, S.S.S. Journal of Soil Science, 1979, 30:709~718

17 Rao Sudhakar M. and Sridharan A. Clays and Clay Minerals, 1984, 32:414~418

18 Zhang, G.Y., Zhang X.N. and Yu T.R. Journal of Soil Science, 1987, 38:29~38

19 Turner, L.J. and Kramer J.R. Soil Science, 1991, 152:226~230

20 Pardo, M.T. and Guadalix M.E. Geoderma, 1994, 63:43~52

21 Saeki, K., Matsumoto S. and Tatsukawa R. Soil Science, 1995,160:265~272

22 He, L.M., Zelazny L.W., Baligar V.C., Ritchey K.D. and Martens D.C. Soil Science Society of America Journal, 1996, 60:442~452

23 Rajan, S.S.S. Journal of Soil Science, 1975, 26:250~256

24 Perrott, K.W., Smith B.F.L. and Inkson R.H.E. Journal of Soil Science, 1976, 27:58~67

25 Perrott, K.W., Smith B.F.L. and Mithchell B.D. Journal of Soil Science, 1976, 27:348~356

26 Van Riemsdijk, W.H. and De Haan F.A.M. Soil Science Society of America of Journal, 1981, 45:261~266

27 Zhang, X.N., Zhang G.Y., Zhao A.Z. and Yu T.R. Geoderma, 1989, 44:275~286

28 Pardo, M.T. and Guadalix M.E. Journal of Soil Science, 1990, 41:607~612

29 Guadalix, M.E. and Pardo M.T. Journal of Soil Science, 1991, 42:607~614

30 Shang, C., Stewart J.W.B. and Huang P.M. Geoderma, 1992, 53:1~14

31 Zhang Gangya, Zhang Xiaonian and YU Tianren. Pedosphere, 1998, 8:317~324

32 Zhang Gangya and Zhang Xiaonian. Pedosphere, 1999, 9:227~232

33 **章钢娅, 张效年. 红壤交换性碱和交换性酸的研究Ⅰ.与中性盐**(Na_2SO_4, $NaClO_4$**和** $KClO_4$)**的关系. 土壤学报**, 2000, 37(3):355~363

34 **何群, 陈家坊. 土壤胶体表面羟基释放的初步研究. 土壤学报**, 1984, 21(4):401~409

35 Bhatti,J.S., Comerford N.B. and Johnston C.T. Soil Science Society of America Journal, 1998, 62:152~158

36 Chang Monica L. and Thomas Grant W. Soil Science Society of America Proceedings, 1963, 27:281~283

37 Obihara,C.H. and Russell E.W. Journal of Soil Science, 1972, 23:105~117

38 Hingston,F.J., Posner A.M. and Quick J.P. Journal Soil Science, 1972, 23:177~192

39 Parfitt Roger L., Atkinson Roger J. and Smart Roger St.C. Soil Science Society of America Proceedings, 1975, 39:837~841

40 Ryden, J.C., McLaughlin J.R. and Syers J.K. Journal of Soil Science, 1977, 28:72~92

41 Parfitt, R.L. and Russell J.D. Journal of Soil Science, 1977, 28:297~305

42 Parfitt**,** R**.**L**.** Advances in Agronomy**,** 1978**,** 30**:**1~50

43 Parfitt, R.L. and Smart R.St.C. Soil Science Society of America Journal, 1978, 42:48~50

44 Martin Ronald R. and Smart Roger St.C. Soil Science Society of America Journal, 1987, 51:54~56

45 Harrison Jeffrey B. and Berkheiser Vaughn E. Clays and Clay Minerals, 1982, 30:97~102

46 Stumm Werner. Geoderma,1986,38:19~30

47 Adams Fred and Rawajfih Zahir. Soil Science Society of America Journal, 1977, 41:686~692

48 Courchesne, F. and Hendershot W.H. Soil Science, 1990, 150:571~578

49 Veith, J.A. and Sposito Garrison. Soil Science Society of America of Journal, 1977, 41:870~876

50 Hue, N.V., Adams Fred and Evans C.E. Soil Science Society of America of Journal, 1985, 49:1196~1200

51 Shao Zongchen, He Qun and Wang Weijun. Pedosphere, 1993, 3:107~117

52 Sposito Garrison, De.Wit J.C.M. and Neal Rosemary H. Soil Science Society of America Journal, 1988, 52:947~950

53 Manning Bruce A. and Goldberg S. Soil Science Society of America of Journal, 1996, 60:121~131

54 Goldberg Sabine, Lesch Scott M. and Suarez Donald L. Soil Science Society of America Journal, 2000, 64:1356~1363

55 He, L.M., Zelazny L.W., Baligar V.C., Ritchey K.D. and Martens D.C. Soil Science Society of America Journal, 1997, 61:784~793

56 Barrow, N.J. Advances in Agronomy**,** 1985**,** 38:183~230

57 Goldberg Sabine. Advances in Agronomy, 1992, 47:233~329