

红壤中质子化及铝的溶解与质子缓冲之间的关系

朱茂旭*,蒋 新,和文祥,余贵芬,季国亮 (中国科学院南京土壤研究所,江苏 南京 210008)

摘要: 用平衡实验及动力学实验研究了我国南方 4 种红壤的表面质子化及铝的溶解与质子缓冲之间的关系.结果表明,由于游离氧化铁的含量、活性及对铝溶解反应位的掩盖程度等与质子化密切相关因素的不同影响,4 种红壤的总 H^+ 消耗量和铝溶解量不同,宁海红壤和嵊县红壤的质子化程度及 H^+ 的总消耗量大于永春红壤和屯溪红壤;屯溪红壤铝的溶解量最大,宁海红壤铝的溶解量最小.尽管屯溪红壤铝的溶解量最大,但 H^+ 的总消耗量却最小.当红壤中氧化铁含量较高时,铝的溶解在 H^+ 消耗中只起次要作用,质子化过程是 H^+ 消耗的主要途径.

关键词: 质子化; 铝化学; 酸缓冲; pH 值

中图分类号: X144

文献标识码: A

文章编号: 1000-6923(2002)03-0277-05

The relationship of protonation and dissolution of aluminum with proton buffering in red soils. ZHU Mao-xu, JIANG Xin, HE Wen-xiang, YU Gui-fen, JI Guo-liang (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China). *China Environmental Science*. 2002,22(3): 277~281

Abstract: Both batch and kinetics experiments were conducted to study the relationship of protonation and dissolution of Al with proton buffering in 4 red soils of south China. Results show that the main cause is various influence of factors such as the contents and activity of free Fe oxides, the extent of Al dissolution reaction sites coated by Fe oxides film, which are closely related to protonation. The total amounts of H^+ consumption and Al dissolution are different. Both the extent of protonation and the amount of H^+ consumption of Ninghai red soil and Shengxian red soil are higher than those of Yongchun red soil and Tunxi red soil. The amount of dissolved Al of Tunxi red soil is the highest; while that of Ninghai red soil is the lowest. However, the total amount of H^+ consumption of Tunxi red soil is the lowest. Under the condition of relatively high content of Fe oxides in red soil, protonation may play an overwhelming role in H^+ consumption, whereas Al dissolution may play only a minor role.

Key words: protonation; aluminum chemistry; acid buffering; pH values

外源输入的氢离子在土壤中会发生一系列化学反应,氢离子的归宿及引起的后果有重要的环境意义^[1].土壤表面质子化和铝的溶解都要消耗部分氢离子,质子化会大大地改变土壤胶体表面电化学特征,引起土壤化学性质的变化^[2];铝的溶解会提高土壤溶液和自然水体中铝离子的浓度,增加可溶性铝离子的毒性^[3].红壤是我国南方广泛分布的可变电荷土壤,其酸化程度日益加剧,质子化及铝的溶解都是很活跃的过程^[4].目前在研究红壤的酸化机制和酸缓冲能力时,一般把初期盐基离子的淋失及随后铁铝氧化物、铝硅酸盐等的化学风化等缓冲机制作为考虑的重点^[5],质子化在酸缓冲中的作用和影响往往被忽略.实际上,我国南方红壤中游离氧化铁含量普遍较高,质

子化作用是一重要的化学过程.本文讨论了不同反应时间及不同 pH 值条件下表面质子化、铝的溶解与酸缓冲之间的关系.

1 材料与方法

1.1 土壤样品

土壤均为表土红壤,采样深度均为 0~20cm.土壤风干后细磨过 60 目筛备用,采样地点和主要性质列于表 1.

1.2 实验方法及化学分析

收稿日期: 2001-10-08

基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999011801-3);

国家自然科学基金资助项目(49904005,49831005)

* 现在青岛海洋大学化学化工学院工作(266003)

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Basic physico-chemical properties of soils

采样地点	pH 值	CEC (cmol/kg)	游离氧化铁 (g/kg)	总碳 (g/kg)
浙江宁海	5.35	17.18	64.9	18.41
浙江嵊县	4.96	16.76	74.1	15.02
福建永春	4.80	6.13	22.0	13.01
安徽屯溪	4.44	6.71	17.2	10.77

注:CEC 为阳离子交换量

1.2.1 土壤固相铝的选择性浸提 为确定土壤固相中活性铝形态,用不同的提取液对 4 种土壤进行了选择性浸提.1M KCl 提取的铝(Al_{ex})代表交换态铝;0.1M $Na_4P_2O_7$ 提取的铝(Al_p)主要代表有机络合态铝(简称有机铝);0.2M pH3.0 的 $(NH_4)_2C_2O_4$ 提取的铝(Al_o)主要代表无机无定型羟基铝和层间铝(简称无机铝),具体方法参见文献[6].KCl 提取的铝用 8-羟基喹啉分光光度法测定,比色波长为 395nm,显色时间为 15s,具体步骤见文献[7]. $Na_4P_2O_7$ 及 $(NH_4)_2C_2O_4$ 提取的 Al 用 ICP-AES 测定.

1.2.2 Al 溶解动力学 为探明酸性条件下红壤中铝的溶解及 pH 值随时间的变化,测定了不同反应时间内铝的溶解量及 pH 值.取 4 种土壤各 5 份,每份 5g,置于 100mL 离心管中,各加入 pH3.0 的 HCl 溶液 50mL,每种土壤的 5 份样品采用不同的反应时间(1,5,10,20 和 30d).其间每天定时振荡 2 次,每次 5min,当达到预定时间后以 3600r/min 离心 10min,测定清液的 pH 值,然后过滤并将滤液置于 4℃的冰箱中备用.Al 离子浓度用 8-羟基喹啉分光光度法测定.

1.2.3 不同 pH 值下 Al 的溶解 取 4 种土壤各 4 份,每份 5g,置于 100mL 离心管中,4 份样品中加入配置成不同 pH 值(3.0,3.68,4.25 和 4.75)的 HCl 溶液 50mL,构成 1 个系列,其间每天定时振荡 2 次,每次 5min,平衡 25d 后以 3600r/min 离心 10min,测定清液的 pH 值,然后过滤并将滤液置于 4℃的冰箱中备用.Al 离子浓度用 8-羟基喹啉分光光度法测定.

2 结果与讨论

2.1 土壤平衡液 pH 值及 Al 浓度随时间的变化 不同反应时间内土壤平衡液 pH 值及 Al 浓度变化见图 1,图 2. pH 值为 3.0 的 HCl 溶液加入到土壤中 1d 后,土壤溶液的 pH 值都显著增大,随后 pH 值缓慢增加,在缓慢增加阶段以宁海红壤 pH 值增加幅度最大.对不同土壤,其总增量主要由第 1 天的变化量决定.pH 值变化从大到小的顺序依次为宁海红壤>嵊县红壤>永春红壤>屯溪红壤.可溶性铝浓度大小顺序为:屯溪红壤>嵊县红壤>永春红壤>宁海红壤,这一顺序与 pH 值变化趋势相反.

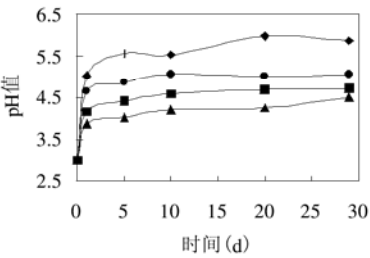


图 1 pH 值随时间的变化

Fig.1 Change of pH value with time

◆— 宁海 —■— 永春 —▲— 屯溪 —●— 嵊县

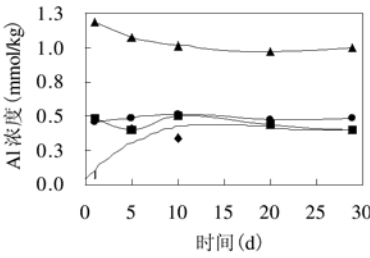


图 2 Al 浓度随时间的变化

Fig.2 Change in concentrations of released Al with time

◆— 宁海 —■— 永春 —▲— 屯溪 —●— 嵊县

2.2 ΔpH 及 Al 浓度随初始 pH 值的变化

初始 pH 值对反应后土壤平衡液 pH 值与溶液初始 pH 值的差值(ΔpH)及铝浓度的影响见图 3,图 4.输入的 H^+ 浓度愈大,土壤中 pH 值的变化量愈大.4 种土壤中以宁海红壤的 pH 值变化量最大,其顺序为宁海红壤>嵊县红壤>永春红壤>

屯溪红壤. 不同 pH 值下 Al 浓度变化幅度最大的是屯溪红壤, pH3.0 时, 屯溪红壤的可溶性铝浓度最高; pH3.68 时, 铝浓度大幅度降低. 4 种土壤 Al 浓度变化量大小的顺序为: 屯溪红壤 > 嵊县红壤 > 宁海红壤 > 永春红壤.

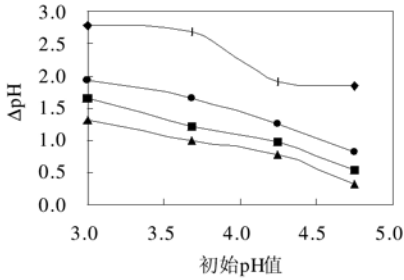


图 3 不同初始 pH 值下 ΔpH 的变化

Fig.3 Change of ΔpH at various initial pH values

—◆— 宁海 —■— 永春 —▲— 屯溪 —●— 嵊县

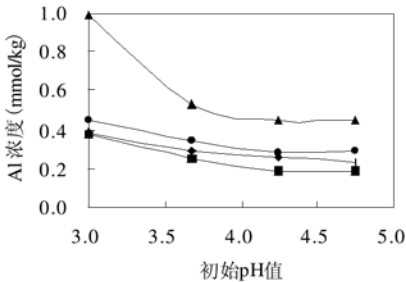


图 4 不同初始 pH 值下铝浓度的变化

Fig.4 Change of Al concentrations at various initial pH values

—◆— 宁海 —■— 永春 —▲— 屯溪 —●— 嵊县

2.3 质子化及铝的溶解与质子缓冲的关系

铝的活化与加入到土壤中 H^+ 的去向密切相关. 加入到土壤中的 H^+ 至少有 3 个主要去向^[8]: 转变为表面正电荷, 即位于铁铝氧化物表面 Fe、Al 原子上的羟基能从溶液中接受质子导致土壤表面正电荷量增加; 消耗于矿物溶解, 即在一定 pH 值条件下一些铝氧化物、氢氧化物及铝硅酸盐等黏土矿物的溶解消耗部分氢离子; 转化为交换性酸, 即氢离子与土壤表面不同形态的铝反应, 从而增加交换性酸. 其中质子化为一相当快的过程, 转

化为可溶性铝为一慢速过程, 而转化为可交换性酸的量是相当有限的. 研究表明^[8], 氧化物的水合作用及黏土矿物边部断键形成的 Fe-OH、Al-OH 及 Si-OH 等基团都能接受质子, 但其中 Fe-OH 是最主要的质子受体, 其质子化程度远大于其他两种基团, 因此土壤中的游离氧化铁是决定质子化程度的主要因素.

H^+ 加入后可快速释放盐基离子并消耗 H^+ . 宁海红壤和嵊县红壤的 CEC 及 pH 都明显大于永春红壤和屯溪红壤, 因此前两者的盐基饱和度大于后两者, 通过离子交换消耗的 H^+ 也应明显高于后两者. 根据离子交换原理^[9], 这种交换是等电荷量交换, 而图 1 中 pH 值变化量的差异最大超过 1.0, 即 H^+ 浓度变化量的差异最大超过 10 倍. 显然, pH 值的变化量及顺序不能完全用盐基离子的释放来解释. 实际上, 氧化铁表面的质子化在 H^+ 消耗中起着更重要的作用, 质子化在很短的时间内可消耗很大一部分 H^+ , 使溶液中的 H^+ 浓度下降. 宁海红壤和嵊县红壤中的氧化铁明显高于永春红壤和屯溪红壤, 因此前者表面质子化消耗的 H^+ 也明显高于后两者. 从图 1 可看出, pH 值变化量与土壤初始 pH 值以及土壤中氧化铁含量并不具严格的正比例关系, 这可能与交换性阳离子所在的吸附位以及氧化铁表面形态及活性等方面的差异有关^[10].

可溶性铝含量随时间的变化与 H^+ 不同去向的相对大小及总消耗量有关. 如图 1 和图 2 所示, 屯溪红壤中可溶性铝离子浓度最高, 其浓度随时间增长逐步减小. 尽管该土壤的 pH 值增加幅度最小, 但溶液中铝离子浓度最大. 这可能是由于随 pH 值升高, 羟基化铝离子数量增大, 羟基化的铝离子更易吸附, 当浓度大时还会沉淀于矿物表面, 因而使溶液中可溶性铝浓度降低. 宁海红壤铝离子浓度在第 1 天很低, 第 5 天后浓度明显升高, 以后无明显变化. 其他两种土壤可溶性铝在第 1 天后已无明显变化. 以上特征与质子化作用后溶液中剩余氢离子量密切相关. 质子化过程涉及到质子在溶液中的扩散及表面羟基捕获质子的两个

主要过程,羟基对质子的捕获过程为一相当快的过程,因此质子化过程反应速率控制步骤应为扩散过程.铝的溶解涉及到离子扩散及矿物的溶解等主要过程,矿物的溶解为一较慢的过程,整个过程的反应速率由该慢速反应步骤控制.因此当外源 H^+ 加入到土壤后,最初应以质子化作用为主.当质子化过程消耗的氢离子多时,用于溶解铝的氢离子则相对减少,铝的溶解量也降低.此外,氧化铁对土壤表面具有掩蔽作用,可阻碍铝的释放,且氧化铁含量越高其掩蔽作用越大.如宁海红壤游离氧化铁含量较高,在第 1 天时可溶性铝离子浓度很低,是因为该阶段质子化过程为氢离子消耗的主要过程,与之对应的是溶液的 pH 值增加幅度最大.氢离子的大量消耗使得以慢速反应为特征的铝的溶解量很低,随时间增长,质子化基本达到饱和,氧化铁因质子化过程部分掩蔽位遭破坏,铝的溶解逐步增多.与之相反,屯溪红壤的游离氧化铁含量最低,质子化过程消耗的氢离子量也最小,pH 值变化最小,可有大量的氢离子参与铝的溶解.此外氧化铁的掩蔽作用也最小,因此铝的释放量也最大.由此可见,当土壤中游离氧化铁含量高时,质子化过程往往是氢离子消耗的主要途径,同时也是控制铝溶解量的因素,铝的溶解在氢离子的消耗中只起着次要作用.

从图 3 和图 4 可知,随着输入的 H^+ 浓度降低,可溶性铝浓度降低.pH3.0 时,屯溪红壤的可溶性铝浓度最高;当 pH3.68 时,铝浓度大幅度降低,表明屯溪红壤在低 pH 值时 Al 较其他土壤更易活化.虽然屯溪红壤 Al 的溶解量最大,但在实验的 pH 值范围内氢离子的消耗量却最小.这一现象再次证明 4 种红壤中 Al 的溶解并不是消耗氢离子的主要途径,质子化是消耗氢离子的重要途径.这是酸性条件下可变电荷土壤与恒电荷土壤在氢离子缓冲机制的重要区别之一.

对北欧和北美等一些温带森林土壤研究表明^[11,12],在酸性条件下有机结合态铝易活化并快速释放出较多的铝离子,是 H^+ 缓冲的重要机制,而本研究中的 4 种土壤没有表现出这种特征.测

定了 4 种土壤中主要固相铝形态的含量(表 2),结果表明,宁海红壤中 Al_p 最高,但铝的释放量却最小,屯溪红壤 Al_p 仅高于嵊县红壤,但铝的释放量最高.这反映了土壤中含有一定量氧化铁时, H^+ 的消耗量及铝的释放主要由氧化铁引起的质子化过程及氧化铁的掩蔽作用控制,有机铝的释放受到很大抑制.与欧美温带森林土壤的这种差别可能有两方面的原因,一是我国南方红壤中氧化铁含量普遍较高;二是风化程度较大,有机质含量偏低,有机结合态铝含量相对较少.

表 2 土壤固相中各形态铝含量(mmol/kg)

Table 2 The amounts of aluminum of different forms in soils (mmol/kg)

土 壤	Al_{ex}	Al_p	Al_b
宁海红壤	5.1	42.2	56.1
嵊县红壤	7.3	13.0	31.8
永春红壤	5.4	28.2	38.1
屯溪红壤	12.7	23.6	12.2

质子化既可以消耗大量的氢离子,缓解土壤溶液中氢离子浓度的进一步升高,又可一定程度抑制铝的释放,对减少铝毒具有重要的生态环境意义.但是质子化会很大程度地改变土壤表面电学化学特征,可能会使一些有毒的重金属离子活化,造成重金属离子的二次污染.质子化与氧化铁含量有关,所能进行的程度受氧化铁含量及形态结构的影响.当土壤中氧化铁含量较高时,表面质子化作用往往是消耗质子的主要途径;当土壤中氧化铁含量较低时,氢离子的消耗除质子化外,铝的溶解也是重要的途径.但后者消耗氢离子是一慢速过程,在较短时间内对氢离子的缓冲效率较氧化铁含量高的土壤低,但在较长的时间内铝的溶解会消耗一定量的 H^+ ,但铝离子浓度的提高对土壤和水体的生态环境可能会产生较大的负面作用.

必须指出的是,质子化是 H^+ 缓冲的一种短期有效的途径.因土壤本身具有的调节能力,随时间延长 pH 值会升高,氧化铁表面将发生去质子化作用,释放的 H^+ 将为其他缓冲机制所消耗.

3 结论

3.1 因游离氧化铁含量较高, 宁海红壤和嵊县红壤的质子化程度及 H^+ 的总消耗量大于永春红壤和屯溪红壤。

3.2 4 种红壤中, 质子化作用程度及相关影响因素(如游离氧化铁的含量、活性及对铝溶解反应位的掩盖程度等)对铝溶解量的影响有所不同, 其中屯溪红壤铝的溶解量最大, 宁海红壤铝的溶解量最小。

3.3 尽管屯溪红壤铝的溶解量最大, 但 H^+ 的总消耗量却最小, 表明铝的溶解在 H^+ 消耗中只起次要作用, 质子化过程是 H^+ 消耗的主要途径。

参考文献:

- [1] Reuss J O, Cosby B J, Wright R F. Chemical processes governing soil and water acidification [J]. *Nature*, 1987, 329: 27-32.
- [2] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞, 等. 可变电荷土壤的电化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [3] Parker D R, Kinraide T B, Zelazny L W. Aluminum speciation and phytotoxicity in dilute hydroxy-aluminum solutions [J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1988, 52: 438-444.
- [4] 朱茂旭, 蒋 新, 季国亮. 可变电荷土壤和恒电荷与氢离子的反应动力学 [J]. *环境科学*, 2001, 22(3): 49-53.
- [5] 廖柏寒, 戴昭华. 土壤对酸沉降的缓冲能力与土壤矿物的风化特征 [J]. *环境科学学报*, 1991, 11(4): 425-430.
- [6] Mulder J, Breemen N van, Eijk H C. Depletion of soil aluminum by acid deposition and implications for acid neutralization [J]. *Nature*, 1989, 337: 247-249.
- [7] Luster J, Yang A, Spostio G. On the interpretation of labile aluminum as determined by reaction with 8-hydroxyquinoline [J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1993, 57: 976-980.
- [8] Zhang F S, Zhang X N, Yu T R. Reactions of hydrogen ions with variable charge soils: I. Mechanisms of reaction [J]. *Soil Sci.*, 1991, 151 (6): 436-443.
- [9] 于天仁. 土壤化学原理 [M]. 北京: 科学出版社, 1987. 246-324.
- [10] Yu T R, Zhang X N. Physico-chemical properties of red soils of China [A]. *Institute of Soil Science. Proc intern symp red soils [C]. Beijing-Amsterdam: Science Press-Elsevier*, 1986. 409-441.
- [11] Mulder J, Breemen N van, Eijk H C. Depletion of soil aluminum by acid deposition and implications for acid neutralization [J]. *Nature*, 1989, 337: 247-249.
- [12] Berggren D, Mulder J. The role of organic matter in control aluminum solubility in acidic mineral soil horizons [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59: 4167-4180.

作者简介: 朱茂旭(1967-), 男, 湖南常德人, 博士, 青岛海洋大学化学化工学院副教授, 主要从事环境地球化学研究工作, 发表论文 20 篇。