

可变电荷土壤 的电化学

于天仁 季国亮 丁昌璞 等著

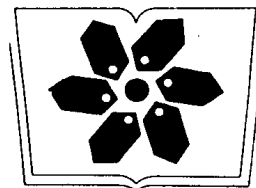


科学出版社

可变电荷土壤 的电化学

陈 俊 著





中国科学院科学出版基金资助出版

可变电荷土壤的电化学

于天仁 季国亮 丁昌璞 等 著

(国家自然科学基金资助项目)

科学出版社

1 9 9 6

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书根据 30 余年的研究成果,系统地阐明了可变电荷土壤的表面化学性质,着重于带电粒子(胶粒、离子、质子、电子)之间的相互作用及其化学表现。既带负电荷又带大量正电荷的可变电荷土壤,它吸附阳离子也吸附阴离子,吸附中有静电力还涉及专性作用力。这些相互作用还对离子在电场或力场下的迁移发生影响。可变电荷土壤与质子之间的作用(酸度)和与电子之间的作用(氧化还原)也有不同于恒电荷土壤的许多特点。可变电荷土壤的这些性质在土壤管理和发展农林牧业生产上有着重要意义。本书可供从事土壤、农林、环保、地学、胶体化学等教学和科研人员参考。

可变电荷土壤的电化学

季国亮 丁昌璞 等著

责任编辑 陈培林

学 出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1996年5月第一版 开本:787×1092 1/16

1996年5月第一次印刷 印张:20 插页:2

印数:1-600

字数:461 000

ISBN 7-03-005039-8/S·160

定价:56.00元

序

我国长江以南广泛分布着统称为红壤的一类土壤。这类土壤所在地区的雨量充沛,温度高,是我国重要的农林用土,而且还有大面积的可垦荒地。但是由于其本身所具有的一些特点,这些土壤上的产量一般不高。如何根据这类土壤的特点进行改良利用,成为我国农林业生产中的重要问题之一。世界上其他热带和亚热带地区的土壤情况也很类似。

从科学上看,正如水稻土的特点多与“水”有关一样,红壤的特点多与“红”有关,因为它含有大量的氧化铁。由于大量氧化铁和氧化铝的存在,使土壤胶体的表面电荷具有很大的可变性,并从而具有不同于温带地区的恒电荷土壤的许多其他性质,所以称为可变电荷土壤。对这类土壤的研究结果可以补充主要根据对恒电荷土壤的研究而得来的知识,使对土壤的化学性质有较为全面的了解。

根据以上两方面的考虑,中国科学院南京土壤研究所土壤电化学研究室在60年代初建立土壤电化学研究体系的时候,就确定以红壤为主要研究对象。更早一些说,在50年代和40年代,有关人员已开始研究红壤的某些化学问题。特别是1982年完成了《水稻土的物理化学》的总结以后,全研究室集中主要的力量,系统地展开了红壤的电化学性质的研究,并用国外的一些有关土壤进行了对比。

在研究中认识到,为了阐明土壤的电化学现象,必须发展相应的研究手段。为此,我们根据可变电荷土壤的特点,改进并创新了许多新的土壤电化学研究方法。有关这方面的研究结果已另有专著(于天仁、季国亮等,土壤和水研究中的电化学方法,1991)。事实上这些土壤电化学方法在可变电荷土壤研究中的应用对于开辟新的研究领域,认识过去无法知道的一些土壤电化学现象,起了重要的作用。

本书是土壤电化学研究室有关人员,30多年来的研究结果的基本总结。这是一个集体研究成果,包括一些未参加本书的编写工作人员的研究成果。书中引用的材料除注明出处者外,均为本研究室有关人员的未发表的材料。

张效年、王敬华等参加了本书的编辑工作。插图由南京土壤研究所绘图室清绘。

由于种种原因,本书的缺点还很多。但是我们仍然希望这个专著能使读者了解红壤类土壤的基本特点和可变电荷土壤与恒电荷土壤的主要区别,并对这方面的进一步研究起一些促进作用。

在对可变电荷土壤的研究过程中,先后得到中国科学院自然科学基金和国家自然科学基金委员会的资助,谨表谢意。

于天仁 季国亮 丁昌璞

1993年4月15日

目 录

序

第 1 章 绪论	于天仁	(1)
1.1 土壤电化学的研究任务		(1)
1.2 可变电荷土壤的特点		(2)
1.3 可变电荷土壤的类型		(3)
1.4 研究的意义		(7)
第 2 章 电荷性质	张效年 赵安珍	(9)
2.1 带电表面		(9)
2.2 土壤组分对电荷的贡献.....		(16)
2.3 环境条件对土壤电荷的影响.....		(24)
2.4 表面电荷与土壤类型.....		(31)
第 3 章 阳离子的电性吸附	季国亮 李洪艳	(39)
3.1 阳离子的电性吸附的特征.....		(39)
3.2 影响因素.....		(41)
3.3 吸附性阳离子的离解.....		(47)
3.4 钾离子与钠离子的竞争吸附.....		(51)
3.5 钾离子与钙离子的竞争吸附.....		(57)
3.6 结 语.....		(65)
第 4 章 阳离子的专性吸附	于天仁 孙含元 张 宏	(67)
4.1 阳离子专性吸附的原理.....		(67)
4.2 影响土壤中专性吸附的因素.....		(70)
4.3 专性吸附的后果.....		(79)
第 5 章 阴离子的电性吸附	季国亮	(88)
5.1 离子吸附的一般理论.....		(88)
5.2 影响阴离子的电性吸附的因素.....		(90)
5.3 负吸附.....		(96)
5.4 阴离子吸附的机理.....		(99)
第 6 章 阴离子的配位吸附	章钢姪	(107)
6.1 阴离子配位吸附的理论		(107)
6.2 土壤组分的配位吸附		(109)
6.3 土壤的配位吸附		(114)
6.4 配位吸附的后果		(122)

6.5	土壤中阴离子配位吸附的机理	(130)
第7章	动电性质..... 张 宏	(135)
7.1	动电性质与双电层	(135)
7.2	土壤组分对动电性质的贡献	(142)
7.3	环境条件对动电性质的影响	(149)
7.4	离子专性吸附对动电性质的影响	(152)
7.5	动电性质与土壤类型	(159)
第8章	电导..... 李成保	(168)
8.1	离子电导和胶体电导	(168)
8.2	影响土壤电导的因素	(171)
8.3	土壤电导的频率效应	(178)
8.4	电导与土壤肥力	(187)
第9章	离子扩散..... 于天仁 王恩举	(190)
9.1	离子扩散的原理	(190)
9.2	离子在土壤中的扩散	(195)
9.3	混合盐体系中两种离子的同时扩散	(203)
第10章	可变电荷土壤与氢离子的反应..... 于天仁 张福山	(209)
10.1	氢离子的性质.....	(209)
10.2	氢离子与土壤反应的机理.....	(211)
10.3	氢离子与土壤反应的动力学.....	(218)
第11章	酸度..... 孔晓玲 张效年 王敬华 于天仁	(226)
11.1	铝离子.....	(226)
11.2	土壤 pH	(238)
11.3	交换性酸和交换性碱.....	(243)
11.4	土壤酸化.....	(247)
第12章	石灰位..... 王敬华	(252)
12.1	石灰位的意义.....	(252)
12.2	石灰位的影响因素.....	(256)
12.3	自然条件下各种土壤的石灰位.....	(266)
12.4	石灰位的分级.....	(272)
第13章	氧化还原反应..... 刘志光 丁昌璞 吴又先 潘淑贞 徐仁扣	(274)
13.1	氧化还原强度.....	(274)
13.2	氧化还原物质间的反应.....	(281)
13.3	自然条件下土壤的氧化还原状况.....	(289)
第14章	铁离子和锰离子..... 保学明	(294)
14.1	铁和锰的还原及溶解.....	(294)
14.2	亚铁离子的化学平衡.....	(299)
14.3	锰离子的化学平衡.....	(304)
14.4	自然条件下土壤中铁、锰离子的状况	(309)

第1章 绪 论

于 天 仁

1.1 土壤电化学的研究任务

土壤的结构及其变化有其宏观的方面和微观的方面。在宏观的方面,一个土体的整个剖面包括若干土层,每一土层是由不同直径的颗粒组合而成的不同大小的团聚体和土块所构成,这都是肉眼可以看得到的。在较为微观的方面,土壤是由各种原生矿物和次生矿物以及有机质以复杂的方式组合而成,而且还含有多种微生物,这都是可以利用现代科学仪器观测的。如果再从更为微观的角度考察,则可以发现,土壤中的各种化学反应主要是发生于土壤胶体表面与土壤溶液之间的界面或与之相邻的溶液,这是由于这些胶体表面带有负电荷和正电荷,能够与溶液中的离子、质子和电子相互作用。土壤胶体带有表面电荷是土壤具有肥力的基本原因,也是土壤与纯砂粒的主要区别。研究土壤中的带电粒子(胶粒、离子、质子、电子)之间的相互作用及其化学表现的科学,就是土壤电化学。这种相互作用可以用图 1.1 表示。

土壤胶体所带的表面电荷是土壤具有一系列化学性质的根本原因。关于土壤中的永久电荷,现在已经有了较多的认识。而对可变电荷的产生机理及其影响因素,则还了解不多。土壤的表面电荷数量决定着土壤所能吸附的离子的数量,而其表面电荷密度则可影响对这些离子的吸附强度。由于土壤组成的复杂性,胶体表面上正电荷和负电荷的分布并不是均匀的。对土壤胶体表面上各种电荷的分布状况及其变化规律的深入认识可为土壤表面化学建立坚实的基础。

带电荷的土壤胶体与离子之间的相互作用,是土壤电化学研究的中心。这种相互作用主要表现在双电层的构造及其变化。但是双电层是属于微观的范围,实际上是无法直接测量的。为了研究这种相互作用,必须采用较为宏观的方法。在这些方法中,有的是静态的,有的是动态的。所谓静态,实际上是由电能和热能所控制着的一种动态平衡。离子被吸附和负吸附后在固-液相之间的分布状况,就是这种动态平衡的一种反映。土壤表面既吸附阳离子也吸附阴离子,在吸附中既涉及静电

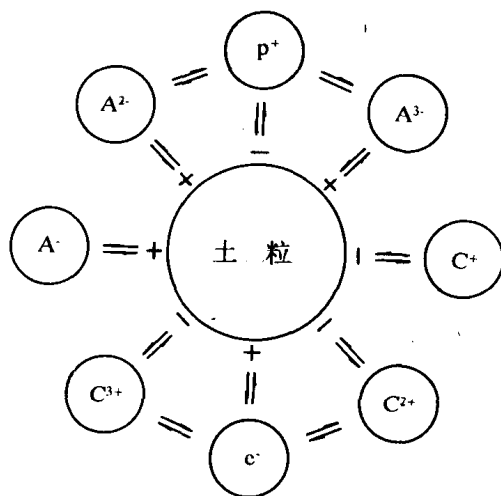


图 1.1 土壤中带电粒子之间的相互作用
(A: 阴离子; C: 阳离子; p: 质子; e: 电子)

力也涉及专性作用力。特别是,胶体表面的正电荷点和负电荷点周围的双电层并不是各自独立地存在,而是可以有一定程度的相互交叠。而且,土壤体系中在一般情况下不是仅有一种离子存在,而是有多种离子共存,这些离子在胶体表面上可以有竞争吸附作用或协同吸附作用。所以土壤胶体与各种离子之间的相互作用构成丰富的研究内容。

除了平衡条件下的静态方法以外,使土壤的某种组分在电场或力场之下发生移动,也可以揭示土壤胶体与离子之间的相互作用的规律。可以观测胶粒在电场下的迁移(电泳)或离子连同胶粒在电场中的迁移(电导),也可以测量离子由于浓度梯度造成的化学位的差异所引起的扩散。在相对位移时,离子与胶粒之间将互有影响,影响的程度决定于二者之间的作用力。例如,在直流电场和不同频率的交流电场中,不同吸附强度的离子的导电情况有相当大的差异。

在土壤中质子和电子不能够长时间游离存在,它们在物质之间的传递反应是进行得极为活泼的反应。反应中既有液相的参与,也有固相的参与。土壤固相接受质子或释出质子是产生可变电荷的基础。质子与固相反应后释放的铝离子是土壤呈酸性的主要原因。有机质的分解产物产生的电子可以与变价元素相作用,发生氧化还原反应。这种反应不仅在渍水土壤中极为明显,在其他土壤中也是普遍发生的。

长期来在土壤学研究中主要是应用化学方法。近 20 年来随着电化学方法的迅速发展,它在土壤学中的应用日渐广泛(Yu and Ji, 1993; Yu, 1992)。但是由于土壤的组成复杂,许多在溶液化学中看来可行的电化学方法当应用于土壤时可能遇到许多需要设法解决的特殊问题。所以发展土壤电化学方法成为土壤电化学研究中的一个重要内容。实际上在本书中将可看到,这些新的土壤电化学方法在开辟新的研究领域方面已经起了重要的作用。

至今为止,土壤电化学的研究对象主要集中于胶体-溶液界面。对于胶体-溶液-根系界面,近年来虽也已触及,但为数甚少。对于胶体-溶液-微生物界面的研究,现在还几为空白。

1.2 可变电荷土壤的特点

地球上的土壤各种各样,但是从其化学性质看,可以区分为恒电荷土壤和可变电荷土壤两种基本类型。

土壤胶体中带有表面电荷的物质包括三类,即层状硅酸盐矿物、氧化物和腐殖质。硅酸盐矿物在一般情况下带永久负电荷,氧化铁、铝、锰等带可变负电荷和可变正电荷,腐殖质带可变负电荷,也有少量可变正电荷。

现考察两类土壤的特点。温带地区的土壤中,氧化铁的含量一般在 5% 以下,主要粘土矿物是水云母、蒙脱石和蛭石。这三种矿物的永久表面负电荷量约分别为每千克 20—40、80—120 和 100—150 厘摩,在一般 pH 条件下可变负电荷不致表现出来。腐殖质和氧化物虽对土壤的可变电荷有所贡献,但与粘土矿物相比一般较不重要。对于这类土壤,主要是永久负电荷决定着其表面化学性质,所以称为恒电荷土壤是适宜的。热带和亚热带地区的大部分土壤的粘土矿物主要是高岭石。这种矿物的永久表面负电荷量仅为每千克 3—10 厘摩,并有明显的可变正电荷和可变负电荷。氧化铁的含量在 5% 以上,有的达

20%,甚至更多,并含有大量的氧化铝。而且,因为粘土矿物本身的表面电荷少,腐殖质对土壤的表面电荷的贡献与温带地区的土壤相比显得重要得多。这样,这类土壤的表面电荷就表现出明显的可变性,而且正电荷对土壤的表面性质具有极为重要的作用。因此,把这类以高岭石为主并含有大量氧化铁、铝的土壤称为可变电荷土壤,应该也是适宜的,虽然严格说来,恒电荷土壤也带有可变电荷,而可变电荷土壤也可带有永久负电荷甚至永久正电荷(Tessens and Zaayah,1982),二者之间没有截然的分界。

近代土壤科学的发展主要来自对北欧、北美等温带地区的土壤的研究。研究中发现,每一土壤具有一基本上恒定的阳离子交换量。30年代至40年代认识到土壤胶体主要是由各种层状硅酸盐矿物所组成,而这些矿物的表面负电荷的产生是由于晶格中的同晶置换所致以后,这种“阳离子交换量”的概念就更为牢固。虽然也知道每一土壤的阳离子交换量并不是恒值,而是随测定条件特别是pH而变,但总是从测定方法方面寻找原因。尽管在30年代Mattson就把土壤看作两性胶体,并在研究中使用了美国南部和古巴的某些可变电荷土壤,而且Schofield在40年代也以非洲的一个可变电荷土壤为例,说明了土壤的表面负电荷和表面正电荷的可变性,但是长期来甚至直到现在并没有动摇土壤学中被广泛接受的关于土壤有一固定的“阳离子交换量”的概念。

到60年代以后,由于对热带和亚热带地区土壤的研究增多,逐渐认识到,这些土壤具有不同于温带地区土壤的许多特点。其中最基本的,是这些土壤的表面电荷具有明显的可变性,而且这种特性影响着土壤的许多其他性质,如对阴离子的吸附作用等。国际土壤学会为了总结这方面的研究成果,于1981年在新西兰召开了“可变电荷土壤国际会议”。在会议期间,许多土壤化学家对Mattson的贡献给予了重新的评价。这次会议特别是新西兰土壤学会委托Theng(1980)主编的《带可变电荷的土壤》一书,推动了对可变电荷土壤的进一步研究。到现在,即使像重视土壤中的粘土矿物,并常用纯粘土矿物甚至阳离子交换树脂作为研究对象的一些美国土壤学者,也逐渐认识到土壤表面电荷的可变性的重要意义。

与此相联系的,是关于土壤中的氧化铁、铝的意义。在把粘土矿物作为决定土壤的基本性质的物质这种认识的前提下,常把这些氧化物看作土壤中的惰性物质。由于这些氧化物常以胶膜的形态包被粘土矿物的表面,使其表面电荷不能全部显现出来,所以过去在研究土壤的性质时,往往预先用化学的方法将这些“游离”的物质除去。现在知道,正是这些氧化物是土壤带有可变电荷的主要原因。这一点对于可变电荷土壤特别重要,因为高岭石的表面电荷少,常常是这些氧化物决定着土壤的表面化学性质。

1.3 可变电荷土壤的类型

我国可变电荷土壤的类型繁多,但是大致区分起来,可以分为砖红壤、赤红壤、红壤和黄壤四类。这些土壤基本上都分布于长江以南地区。

分布于海南岛北部和雷州半岛的由玄武岩发育的砖红壤可以作为我国砖红壤的代表。这种土壤含粘粒60—75%,氧化铁15—20%,粘粒部分的主要粘土矿物为高岭石、三水铝石和赤铁矿(图1.2)。土壤已高度风化,没有明显的永久负电荷,表面电荷的可变性是上述四类土壤中最大的。这种土壤的底土的有机质含量常可达0.7—1.0%,较赤红壤

和红壤底土者(一般在 0.5%以下)高。这一现象的原因目前还不清楚。

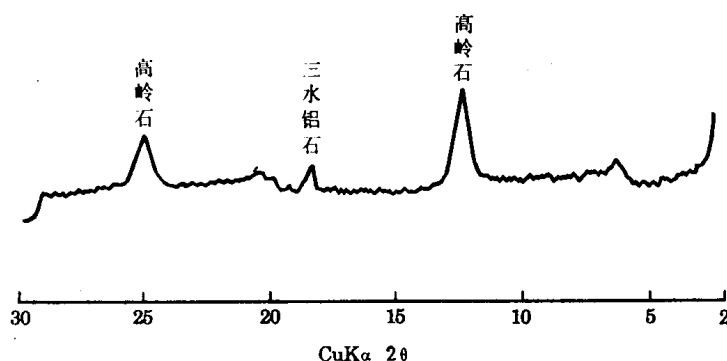


图 1.2 砖红壤(徐闻)粘粒(去铁)的 X 射线衍射谱

在昆明地区,还有一种可以称为铁质砖红壤的土壤。这种土壤发育于玄武岩或古风化壳,含氧化铁 25%或更多,并含 3—6%的氧化钛。粘土矿物以高岭石、三水铝石和赤铁矿为主,也含有一定量的蛭石(图 1.3),并含有锐钛矿(Zhang et al., 1989)。从其铁、铝、钛的含量及许多表面化学性质看,是已知的我国土壤中风化程度最高的一种砖红壤,过去称为兔耳关系。对其化学组成(于天仁,1950)和表面电化学性质(Zhang et al., 1989)已进行了研究。至于这么高含量的氧化钛在土壤的表面化学性质中所起的作用,目前还不了解,虽然用纯矿物进行的研究表明,它们既吸附阳离子,也吸附阴离子(Milnes and Fitzpatrick, 1989)。

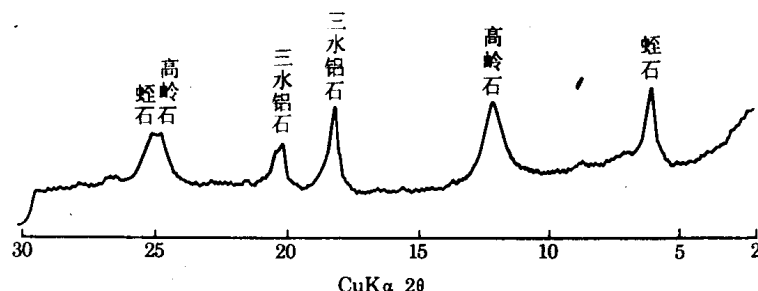


图 1.3 铁质砖红壤(昆明)粘粒(去铁)的 X 射线衍射谱

在分布于南岭以南的赤红壤中,由花岗岩发育者占有较大的面积。这种土壤已不含云母、长石等母质中原有的原生矿物,而只余抗风化的石英。所以土壤主要是由石英粒和粘粒组成,粘粒的含量为 20—50%,含氧化铁 5—8%。粘土矿物主要是结晶良好的高岭石(图 1.4),仅有少量水云母和蛭石。另有一些由砂页岩、千枚岩、片岩发育的赤红壤,粘土矿物以高岭石为主,但也含有一定量的 2:1 型粘土矿物(图 1.5),所以这种土壤虽然分布在气候带上属于砖红壤分布地区的西双版纳,仍以称赤红壤为宜。

红壤发育于各种母质,其中由第四纪红色粘土发育者占有较大的面积。这种土壤主要分布于江西、湖南和浙西的低丘地区,但南至福建、台湾、广东、广西、贵州、云南都有分布。其中,分布于江西中部者较为典型。这种土壤含粘粒 30—50%,氧化铁 5—9%,粘土矿物

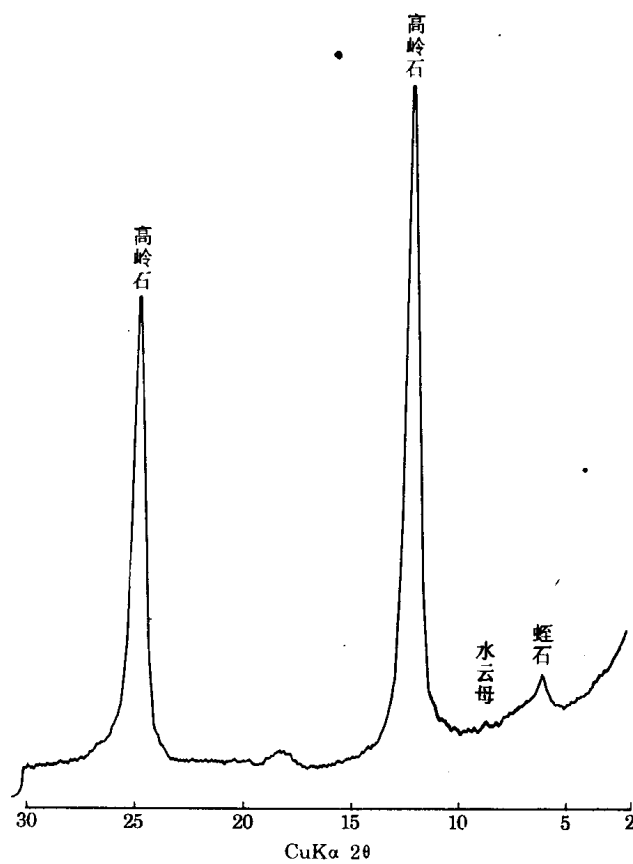


图 1.4 赤红壤(广州)粘粒(去铁)的 X 射线衍射谱

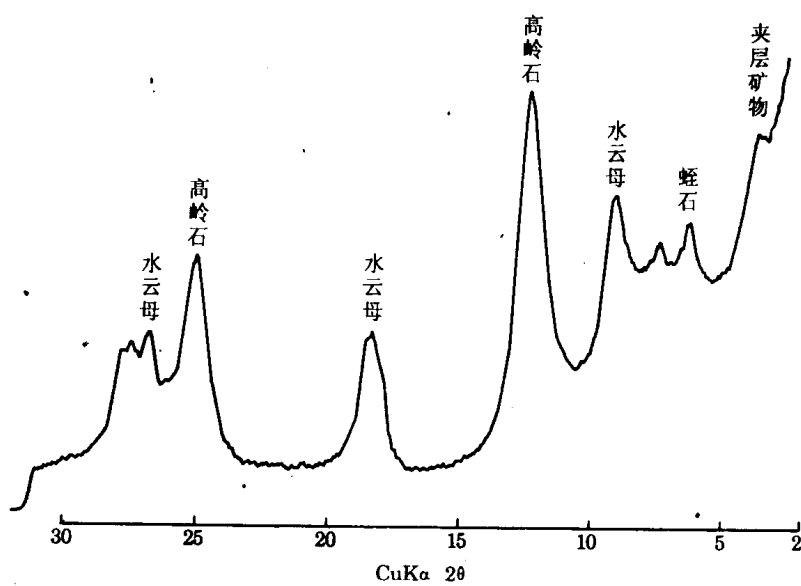


图 1.5 赤红壤(西双版纳)粘粒(去铁)的 X 射线衍射谱

以高岭石和水云母为主,也有一定的蛭石(图 1.6)。由于矿物组成的这种特点,所以永久负电荷较多,在 pH7 时,土体的表面负电荷量可达每千克 7—11 厘摩。

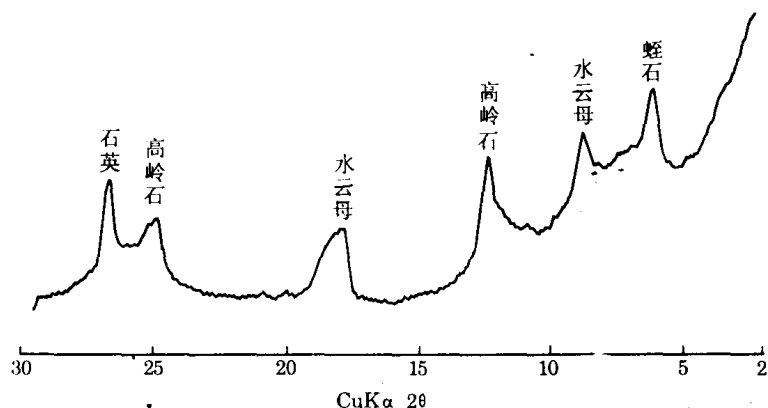


图 1.6 红壤(江西)粘粒(去铁)的 X 射线衍射谱

黄壤可以分为两种类型。一类是在砖红壤、赤红壤和红壤地区由于局部的气候较潮湿或微地形造成的土壤较潮湿发育而成。这类土壤除了含铁矿物的形态以外,其他组成方面与成壤区存在的红壤类土壤没有大的差异。另一类黄壤所处的海拔高度较高,温度较低,风化程度较浅,所以粘粒中除高岭石外还含大量的水云母、蛭石等 2:1 型矿物。因此,黄壤是属于恒电荷土壤与可变电荷土壤之间的过渡类型,至于是否可将某一黄壤视为可变电荷土壤,需要根据具体情况而定。例如,贵州平坝由第四纪红色粘土发育的黄壤的粘土矿物以高岭石和水云母为主,虽然含有相当多的蛭石,但由于游离氧化铁的含量高达 9.6%,而且还含有三水铝石,所以表面电荷表现出明显的可变性。

在世界范围内,可变电荷土壤的类型更多。本书中所引用的材料,涉及巴西、夏威夷和澳大利亚的某些土壤,用以与我国的土壤进行比较。

巴西砖红壤采自巴西的巴西利亚。这种土壤由洪积物发育而成,成低丘状分布,在巴西中部分布很广(Macedo and Bryant, 1987),是巴西重要的农用土壤。土壤含粘粒 50—70%,氧化铁 9%左右,粘土矿物以高岭石为主(图 1.7)。氧化铁的含量虽然不算很高,但

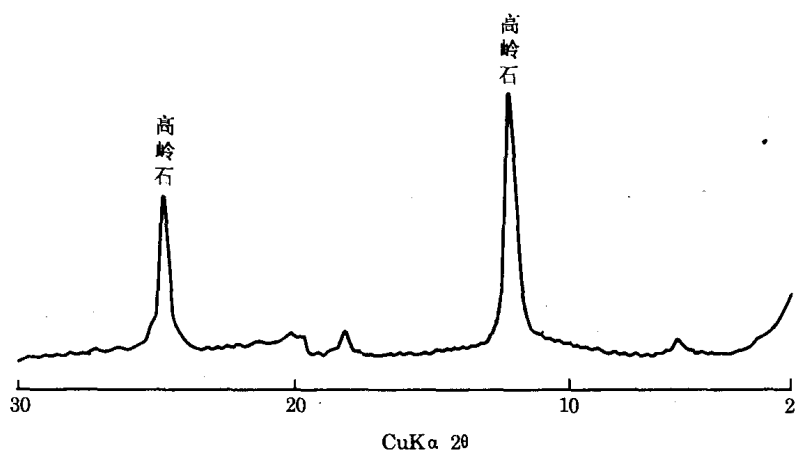


图 1.7 巴西砖红壤粘粒(去铁)的 X 射线衍射谱

在许多表面化学性质方面却与昆明的铁质砖红壤相近。另有一种土壤采自巴西北部靠近赤道的玛瑙斯,也是由洪积物发育而成,地形平坦,生长森林。土壤含粘粒 47%,粘土矿物主要是结晶好的高岭石,仅含氧化铁 5.3%。夏威夷砖红壤来自夏威夷大学,成土母质和分布情况不详。这种土壤含氧化铁 14.5%,粘土矿物以高岭石为主,也含有少量水云母(图 1.8)。澳大利亚的两种土壤在澳大利亚都称为砖红壤,本书中为了便于与其他土壤区别,分别称为暗红色铁铝土和铁质淋溶土。其中暗红色铁铝土发育于玄武岩,分布地形与我国海南岛北部者相似,主要种植小麦和甘蔗。土壤含粘粒 60—65%,粘土矿物主要为高岭石、针铁矿和三水铝石。铁质淋溶土发育于沉积物,含粘粒 30—50%,粘土矿物主要为高岭石、三水铝石和赤铁矿(Gillman and Bell,1976)。两种土壤都是风化程度很高的土壤(Gillman and Yu,1986)。

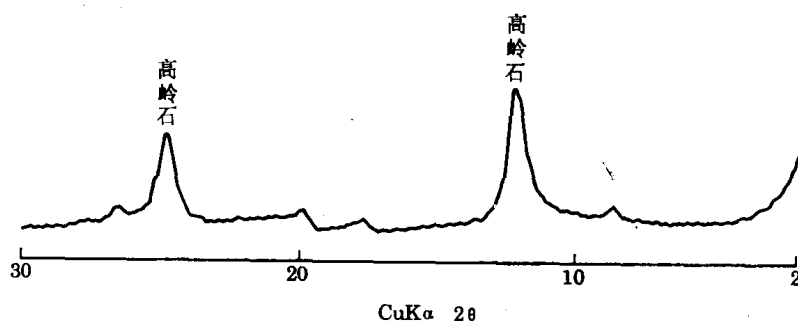


图 1.8 夏威夷砖红壤粘粒(去铁)的 X 射线衍射谱

本书中所引用的研究结果,主要涉及雷州半岛的砖红壤、广东的赤红壤和江西的红壤,有些材料也涉及上述的另外几种土壤。这些土壤的综合体现基本上代表了我国的可变电荷土壤,也大体上反映了世界上除主要受母质影响的火山灰土壤外的气候性可变电荷土壤的情况。

1.4 研究的意义

长期来对土壤的化学性质的认识主要来自对温带地区的恒电荷土壤的研究。对于可变电荷土壤的研究结果,可以补充或修正对土壤的某些化学性质的现有了解,有助于对土壤有较为全面的认识。

可变电荷土壤在地球上占有很大的面积,而且是有待开发利用的一种主要土壤类型,所以除了理论上的重要性以外,这些研究也有实际意义。例如,可变电荷土壤能够吸持的钾、铵、钙、镁等养分阳离子的数量较少,这是它的一个缺点。但是这种保持能力也易于通过人为的措施加以改变,这又是它的一个有利之处。据估计,砖红壤仅需通过施用石灰等碱性物质的办法使 pH 由 5 升高到 7,对养分阳离子的保持量即可增高 70%,保持的强度也可大大增强。这类土壤对养分阴离子如硝酸根、硫酸根等也有一定的保持能力,使之不易被淋失,这种能力是恒电荷土壤所没有的。因此,了解这些土壤的表面电荷的变化规律及其与各种养分离子的关系,有助于采取适当的施肥等土壤管理措施。除了养分环境以外,使植物根系保持一个适宜的酸度环境和氧化还原环境也是重要的。如果土壤没有缓冲

性能,则土壤溶液的 pH 将因环境条件的改变而经常发生剧烈的变动,对植物的生长不利。过强的氧化条件可以导致养分平衡的破坏,过强的还原条件往往引起一些有毒物质的形成。可变电荷土壤由于所处地区的温度高、雨量多,酸碱平衡和氧化还原反应都甚为活泼。所以,需要在充分了解影响土壤中的这些平衡的各种因素的基础上加以调节。此外,土壤结构在土壤肥力上的意义是早已知道的。土壤胶粒之间的相互作用所导致的絮凝现象,是土壤具有结构的根本原因。许多可变电荷土壤的粘粒含量在 50% 以上,但是在田间条件下却常常并不怎样板结。在这方面,大量氧化铁的存在所造成的土壤的特殊结构状况是一个重要原因。通过以上的几个例子可以看到,虽然可变电荷土壤中的电化学现象一般不易直接觉察出来,实际上它却是控制土壤肥力的一种极为重要的因素。

可变电荷土壤的电化学性质的研究在土壤发生学上也有意义。例如,常可观察到,发育良好的可变电荷土壤剖面的表层土壤的红色较浅,如果用作农田,当大量的有机质分解以后可以呈灰白色。过去有所谓“灰化红壤”的名称。实际上这是由于土壤中的氧化铁在季节性的还原条件下被活化为亚铁离子,借助于螯合物的形成而被淋失的结果。又例如,这种剖面的表层土壤的质地一般较轻。这与季节性的氧化还原条件的变动引起的酸碱条件的变化所导致的含铝矿物的分解和有机螯合剂对铝离子的螯合作用有密切的关系。此外,根据土壤的表面电荷性质划分土壤类型也是可行的。

综观土壤学的发展现状,与对恒电荷土壤的认识相比,对可变电荷土壤的了解还较少。有理由相信,随着对这些土壤的电化学性质以及一些其他化学性质的研究的进展,将逐渐形成一个融合两类土壤的特点的较为完整的土壤化学体系。

参 考 文 献

- 于天仁,1950,中国土壤学会会志,1:177—186。
于天仁等,1976,土壤的电化学性质及其研究法(修订本),科学出版社。
Gillman, G. P. and Bell, L. C., 1976, *Aust. J. Soil Res.*, 14: 351—360.
Gillman, G. P. and Yu, T. R., 1986, in (Institute of Soil Science ed.) “Proc. Intern. Symp. Red Soils”. Science Press-Elsevier, Beijing-Amsterdam. pp. 251—261.
Macedo, J. and Bryant, R. B., 1987, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51: 690—698.
Milnes, A. R. and Fitzpatrick, R. W., 1989, in “Minerals in Soil Environments” (J. B. Dixon and S. B. Weed eds.), Soil Science Society of American, Madison. pp. 1131—1205.
Tessens, E. and Zaayah, S., 1982, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46: 1103—1106.
Theng, B. K. G., 1980, *Soils With Variable Charge*. New Zealand Society of Soil Science, Lower Hutt.
Yu, T. R., 1992, *Adv. Agron.*, 48: 205—250.
Yu, T. R. and Ji, G. L., 1993, *Electrochemical Methods in Soil and Water Research*. Pergamon, Oxford.
Zhang, X. N. Zhang, G. Y. and Zhao, A. Z. et al., 1989, *Geoderma*, 44: 275—286.

第2章 电荷性质

张效年 赵安珍

土壤胶体的表面带有电荷。这是土壤具有一系列电化性质的根本原因,也是土壤不同于纯砂粒的主要之点。土壤电荷通过电荷数量和电荷密度两种方式对土壤的许多化学性质发生影响。例如,土壤能够吸附阳离子和阴离子,就是因为土壤带有负电荷和正电荷。土壤吸附离子的多少决定于土壤所带的电荷的数量,而吸附的牢固程度则与其电荷密度有关。此外,离子在土壤中的移动、有机-无机复合体的形成以及土壤的分散、絮凝和膨胀、收缩等性质也受土壤的电荷性质的影响。所以,土壤的电荷性质与其结构状况以及植物营养等都有密切的关系。

可变电荷土壤的化学特点是含有大量的铁、铝氧化物,其粘土矿物以1:1型的高岭石类为主。这就决定了可变电荷土壤的电荷性质不同于温带的以2:1型粘土矿物为主的恒电荷土壤。不过,可变电荷土壤并不是纯的可变电荷矿物,而是还常含有或多或少的2:1型粘土矿物,实际上是可变电荷矿物和永久电荷矿物的混合体系,所以其电荷性质较为复杂。

本章将讨论可变电荷土壤中表面电荷的起因及其影响因素,以及电荷性质与土壤类型的关系。

2.1 带电表面

土壤虽然组成复杂,但从电化学的观点看,可以看作是由不同比例的恒电荷表面和恒电位表面组成的混合体系。前者的土壤矿物如蒙皂石和蛭石等带有永久负电荷,后者如铁、铝氧化物等则带有可变电荷。

2.1.1 永久电荷表面

土壤中常见的永久电荷粘土矿物有水云母、蛭石、蒙脱石、绿泥石等层状硅酸盐矿物。它们的结构特点是,两个硅氧四面体片间夹着一个铝氧或镁氧八面体片,组成一个结构单元。这种2:1型矿物晶层的上下两面都是与四面体片中的硅相连接的氧,其暴露的基面的官能团为硅氧烷(Si-O-Si)。高岭石和其他1:1型粘土矿物因为是由一个硅氧四面体片和一个铝氧八面体片交叠组成,所以只有一半的基面是硅氧烷型表面。硅原子与氧原子结合牢固,硅氧烷表面是疏水性表面。

硅氧烷表面的电荷是永久负电荷,是由于层状硅酸盐矿物中的同晶置换而产生的。这是因为,如果硅氧四面体中的硅被低价的铝所置换,或者铝氧八面体中的铝被低价的镁或亚铁置换,都将产生过剩的负电荷。

不同的2:1型层状硅酸盐矿物的永久负电荷的来源有所不同。蒙脱石的负电荷主要来自铝氧八面体内的一部分铝被镁等二价的离子所置换,每置换一个铝就产生一个负电荷。也可能有小部分的负电荷是由于铝离子置换了硅氧四面体中的硅离子而引起的,但这种置换一般不超过总量的15%。蒙脱石的负电荷除部分地被内部补偿外,每单位晶胞约有0.66个剩余负电荷。蒙脱石的阳离子交换量为每千克80—130厘摩,其中90%以上是永久负电荷。水云母主要是由于硅氧四面体中约六分之一的硅离子被铝离子所置换,使单位晶胞中约有1.3—1.5个剩余负电荷。此外,八面体中也有少量三价的铝离子被二价的阳离子置换,产生剩余负电荷。这些负电荷大部分被层间的非交换性的钾离子和小部分被钙、镁等离子抵消,只有少部分负电荷对外表现出来。水云母的阳离子交换量为每千克10—40厘摩。蛭石的负电荷主要来源于硅氧四面体中的硅部分地被铝离子置换。除一部分负电荷可能被内部补偿外,单位晶胞仍有1—1.4个剩余负电荷由层间的阳离子如钙、镁等所平衡,这些阳离子是可交换的。粗粒蛭石的阳离子交换量可高达每千克100—150厘摩。在酸性土壤中,蛭石的层间有非交换性的聚合态羟基铝离子存在,所以其阳离子交换量大大低于粗粒蛭石的交换量,比表面也较小。

由四面体片中的同晶置换而产生的永久负电荷距硅氧烷基面较近,其电场强度较强,而由八面体片中的同晶置换而产生的负电荷距硅氧烷基面较远,其电场强度较弱。因此,这两种不同来源的负电荷对阳离子的吸持牢固程度有所不同。

Espinoza 等(1975)发现,火山灰土也有大量永久负电荷。他们认为,非晶质的氧化物和水合氧化物中的离子替代和晶格空穴也能产生永久负电荷。氧化土中的氧化铁矿物也可因四价的 Ti^{4+} 离子同晶置换三价的 Fe^{3+} 离子而带永久正电荷(Tessens and Zauyah, 1982)。

由于永久负电荷是由矿物晶格中的同晶置换所引起,而矿物的同晶置换作用是在成矿过程中发生的,所以土壤的永久负电荷不受介质的 pH 和电解质浓度的影响。

根据固-液相界面的双电层理论,表面电荷密度(σ)和表面电位(ψ_0)与液相的电解质浓度(c)等的关系可用 Gouy-Chapman 方程表示,即

$$\sigma = \left(\frac{2c\epsilon RT}{\pi} \right)^{1/2} \sinh \frac{zF\psi_0}{2RT} \quad (2-1)$$

对恒电荷表面,上式的 σ 为恒值,即

$$\left(\frac{2c\epsilon RT}{\pi} \right)^{1/2} \sinh \frac{zF\psi_0}{2RT} = \text{常数} \quad (2-2)$$

从上式可以看出,当电解质的浓度(c)、介电常数(ϵ)、平衡离子的价数(z)或温度(T)改变时,将引起表面电位(ψ_0)的升高或降低,以保持公式的左方为一常数。平衡离子的浓度和价数的增大使表面电位降低,伴随着双电层的被压缩。

2.1.2 可变电荷表面

腐殖质是大多数土壤的可变电荷的重要来源,特别是有机质含量较多的土壤。对于可变电荷土壤,可变电荷的主要来源则是铁、铝的氧化物和水合氧化物。此外,土壤中的粘土矿物的边面也是可变电荷表面。

(A) 腐殖质