

土壤的电化学性质 及其研究法

于天仁等 编著

科学出版社

土壤的电化学性质及其研究法

于天仁等编著

科学出版社

1965

内 容 简 介

本书根据土壤的电荷性质,从离子活度、Donnan平衡、离子吸附和贫吸附、动电性质、电导、离子扩散、酸碱平衡和氧化还原平衡等方面,论述土壤中带电质点之间特别是土壤胶粒与离子之间的相互作用及其化学表现,并讨论了某些土壤电化学现象中的能量关系。书中还介绍了土壤pH的测定、研究标本的制备和土壤电化学研究中的常用仪器。每章一般包括基本理论的论述和对研究现状的综述,并根据作者的工作经验,较详细地介绍了有关的研究方法。本书可供土壤科学技术人员和有关学科(植物生理、地质、作物栽培、胶体化学等)的科学工作者参考。

土壤的电化学性质及其研究法

于天仁等编著

科学出版社出版

北京朝阳门内大街117号

北京市书刊出版业营业许可出字第061号

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

*

1965年12月第一版	开本: 850×1168 1/32
1965年12月第一次印刷	印张: 18 1/4 插页: 3
印数: 0001—2,250	字数: 469,000

统一书号: 13031·2200

本社书号: 3347·13—12

定价: [科七] 3.60 元

序 言

近几年来我国有愈来愈多的土壤工作者由于工作中的需要, 希望了解一些关于土壤的电化学性质如 pH、氧化还原电位、电导、电荷、电泳、电渗析、离子活度等的研究方法及其有关理论。另一方面, 我们也感觉到有需要对于土壤电化学的研究现状做一个综述, 以有助于我国这方面的研究工作的进一步开展。本书就是根据这两方面的需要而编写的。

在编写时所碰到的主要困难, 是关于内容的选择问题。土壤电化学在土壤科学中是一门比较年轻的学科, 还没有完全定型, 因此各个学者对于土壤电化学的内容的理解也很不相同, 作为一个完整的体系来说, 现在还没有成例可循, 而我们自己的实际工作也还不多。本书的编写是主要着眼于土壤中带电质点之间的相互作用及其化学表现。但是由于所牵涉到的化学表现的范围很广, 所以书中仅讨论了与带电质点的关系较为直接的部分。由于土壤电化学本身还没有形成一套完整的理论, 所以书中在很多地方还需要引用电化学、胶体化学、粘土矿物学和合成树脂化学等的研究材料, 特别是关于基本理论部分。在研究方法方面, 我们尽可能根据自己的实际工作经验进行选择和叙述。另外, 由于国内很多土壤工作人员希望对土壤电化学研究中的常用仪器有所了解, 所以书中包括了常用仪器一章。

本书虽经编著者和中国科学院土壤研究所土壤电化学组的其他工作人员的集体讨论修改, 但因限于水平, 错误之处一定很多, 希望读者指正。

书中插图承土壤研究所绘图室清绘, 谨致谢意。

于 天 仁

1964 年 9 月 28 日

目 录

序言.....	vii
第一章 土壤电化学的研究任务.....	1
第二章 土壤的电荷.....	9
一、土壤胶体电荷的起因和种类	9
二、土壤的电荷数量	13
三、土壤的表面电荷密度	23
四、土壤电荷的测定方法	28
五、结语	41
第三章 土壤胶体的动电性质.....	48
一、胶体的动电性质的基本理论	48
二、土壤胶体的动电性质及其意义	68
三、土壤胶体的动电性质的测定方法	84
第四章 土壤中的离子活度.....	98
一、离子活度的概念	99
二、土壤胶体的解离	104
三、土壤—多离子复杂体系中的离子活度	113
四、离子活度与养分有效性的关系	116
五、离子活度的研究方法	120
第五章 Donnan 平衡	165
一、引言	165
二、Donnan 平衡的基本理论.....	165
三、Donnan 平衡在土壤中的应用.....	180
四、关于 Donnan 平衡研究中的几个问题.....	190
第六章 土壤中的离子吸附和负吸附.....	195
一、引言	195
二、离子吸附的概念及其基本理论	196
三、影响离子吸附的因素	206

四、离子吸附的定量方程式	213
五、阴离子的吸附和负吸附	217
六、离子吸附的研究方法	221
七、离子吸附和负吸附在土壤肥力上的意义	225
第七章 电导	231
一、引言	231
二、电导的基本原理	231
三、电导在土壤研究中的应用	242
四、电导的测定	254
第八章 土壤中的离子扩散	274
一、土壤中离子扩散的意义	274
二、扩散的基本定律、扩散系数与扩散活化能的概念	276
三、影响土壤中离子扩散的因素	278
四、土壤中离子的扩散系数与扩散活化能的数量级	287
五、土壤中离子扩散系数的测定法	288
六、结语	293
第九章 土壤中的酸碱平衡	297
一、酸碱平衡的基本理论	298
二、土壤的酸度指标	302
三、土壤的酸化过程	309
四、土壤的中和过程	314
五、土壤中酸碱平衡的研究方法	320
第十章 pH 的测定	325
一、引言	325
二、指示电极	327
三、参比电极	344
四、缓冲溶液	349
五、影响土壤 pH 测定的因素和测定误差	352
六、土壤 pH 的测定技术	355
七、结语	357
第十一章 土壤中的氧化还原过程	360

一、引言	360
二、氧化还原反应的基本理论	361
三、土壤中的氧化还原反应	371
四、土壤中氧化还原过程的意义	385
五、土壤中氧化还原过程的研究方法	395
第十二章 土壤化学性质的微域变化	424
一、引言	424
二、近根土壤与土体间化学性质的微域变化	424
三、土壤化学性质在团粒和土块的内部与外部的微域差异	428
四、肥料附近与土体间的化学性质的微域差异	428
五、土壤化学性质的微域差异的研究方法	429
六、结语	436
第十三章 土壤电化学现象中的能量关系	439
一、基本概念	439
二、土壤与离子的相互作用	444
三、土壤与水的作用	448
四、离子交换	451
五、养分位	456
六、氧化还原过程	459
七、土壤与植物	461
八、关于研究方法的一些问题	462
第十四章 标本的制备	470
一、土壤胶体的分离	470
二、土壤胶体的纯化	480
第十五章 土壤电化学研究中的常用仪器	496
一、检流计	496
二、电位差计	502
三、电子管 pH 测定仪 (pH 计)	507
四、电导仪	540
五、野外复用仪	559
六、稳定电源	562

第一章 土壤电化学的研究任务

土壤电化学的任务，是研究土壤中带电质点之间的相互作用及其化学表现。这种带电质点可以是土壤胶体颗粒，可以是阳离子或阴离子，并且就其作用实质来说，也可以是质子或者电子。土壤电化学的研究可以揭露土壤中的化学现象的本质，为土壤肥力的定向控制提供科学依据。

土壤电化学是土壤科学中一个比较年轻的学科分支。虽然在很久以前，就已经知道土壤中的一些电化学现象，如胶体对离子的吸附作用、吸附性氢离子的解离作用、胶体的分散与絮凝作用等，但是土壤电化学的迅速发展，则是近二十多年来特别是近十几年来，由于化学领域中的电化学理论和方法在土壤研究中广泛应用的结果。正是由于这种原因，所以土壤电化学作为一个独立学科来说，现在还没有完全定型。

土壤电化学的研究是从土壤中的离子吸附和离子交换现象开始的。自从 Way 的开创性工作以后，经过 Гедройц 和 Hissink 等的继续努力，在本世纪二十年代已初步阐明了离子交换过程的基本规律。稍后，Wiegner 和 Mattson 等开始应用胶体化学的方法，研究土壤中的动电现象及其有关的问题。Bradfield 和 Mattson 等对电渗析的研究，使有可能应用电化学方法，制备不含电解质和金属离子的纯质土壤。Mattson 的关于土壤胶体作为两性胶体的概念，也在三十年代的土壤科学研究中起了相当广泛的影响。Schofield 所提出的土壤具有永久电荷和可变电荷并且同时具有正电荷和负电荷的观念，为土壤电化学的系统理论奠定了基础。Marshall 在四十年代关于电位法和电导法的结合应用，为土壤电化学的研究方法开辟了更为广阔的途径。在 Schofield 计算了离

子负吸附以后,开始广泛地直接应用 Gouy 理论来探讨土壤胶体与离子之间的相互关系。近十几年来由于愈来愈清楚地认识到电化学现象是土壤中的基本现象,在土壤肥力方面甚为重要,再加上电化学的理论和方法的迅速发展,所以土壤电化学已成为土壤化学研究中最活跃领域之一。

土壤电化学的发展,是土壤科学研究的进一步深入的一个必然结果。在土壤科学发展的早期,人们只能够根据直觉的观察,研究土壤的一些表面现象。在将化学方法应用于土壤研究以后,开始大量地分析土壤的组成成分,并据以阐明了土壤性质的一些变化规律。在这个基础上,发展了土壤化学。但是人们不满足于对土壤化学性质的粗浅了解,而希望进一步了解土壤化学现象的本质,因此,化学领域中各个学科分支的理论和方法,在土壤研究中得到广泛应用,其中电化学特别是胶体电化学在土壤研究中的应用的结果,促成了土壤电化学的发展。由于土壤电化学所揭露的现象是土壤中比较本质的现象,所以它是土壤科学中的一个基础学科分支,它为土壤发生、土壤肥力的培育和施肥等提供了理论依据。此外,正如电化学在整个化学领域中所起的作用一样,土壤电化学还为土壤科学中的研究方法,开辟了新的途径。

二

土壤胶体所带的电荷,是土壤具有一系列的电化学性质的根本原因。这也是土壤与纯砂粒有所不同的主要之点。自从 Schofield 在 1939 年提出了永久电荷和可变电荷的概念以后,经过土壤矿物学家和土壤化学家的共同努力,现在关于土壤中的永久电荷,已经有了较多的知识。但是关于可变电荷的产生机制及其影响因素,则还是了解得较少的。由于土壤的永久电荷基本上是在土壤形成的过程中所决定的,一般难于在短期内通过人为的措施加以改变,而可变电荷则有可能通过环境条件的控制而使之改变,以使土壤的肥力状况最有利于植物的生长,所以关于可变电荷的研究,应该具有重大意义。这一点在我国特别重要,因为

我国土壤不仅大部分具有相当可观的可变负电荷,而且南方有大面积的含有大量氧化铁铝的土壤还具有相当多的可变正电荷。土壤电荷对于土壤性质的影响,除了通过电荷数量这个因素以外,表面电荷密度也具有同等重要的意义。而在这方面,现有的知识也是很少的。可以设想,今后关于可变电荷的产生机制、表面电荷密度的变化规律及其意义,特别是同一土壤中正电荷与负电荷之间的相互关系的进一步研究,将会促进整个土壤电化学领域的发展。

带电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定的。为了研究这种相互作用,必须应用较为宏观的方法。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,例如离子活度、Donnan 平衡以及离子的吸附和负吸附现象,就是这种情况。(1)如果土壤颗粒不与离子发生作用,则土壤中的离子活度应该是可以用溶液化学的方法来处理。但是由于土壤颗粒与离子之间的相互吸引,所以带净负电荷的土壤悬液中的阳离子活度要较纯溶液中者小得多。两种情况下的离子活度之差,应该可以作为胶粒与离子之间的作用力的一个尺度。但是为了测定单个离子的活度,必须克服两个主要困难,即尽可能地使测定符合于热力学的要求和避免离子之间的相互干扰。因此,尽管离子活度的研究在理论上具有很大的吸引力,而且近几年来在测定方法方面也有相当迅速的进展,但是关于所得结果的合理解释,还需要进行更多的工作。(2) Donnan 平衡在理论上适用于一切离子,只要体系中有一种不能自由扩散的带电颗粒(土壤胶粒)存在,就会引起所有的其他可以自由扩散的离子的不均匀分布,这种分布情况决定于土壤胶粒的电荷种类和数量。因此,关于土壤中的 Donnan 平衡现象,近几年来愈来愈多地受到土壤学者的注意。可惜,由于土壤体系的复杂性,所以虽然已经广泛地应用 Donnan 理论来解释土壤中的很多化学现象,但是实际的验证材料

还不很多。因此,关于 Donnan 平衡在土壤体系中的适用条件,是一个值得进一步研究的问题。(3) 土壤对离子的吸附和负吸附的研究,是应用化学方法,揭示胶粒与离子之间的相互作用的一种有效途径。由于土壤在产生电荷的同时,已从介质中吸附有等当量的反号离子作为补偿,所以通常的关于离子吸附作用的研究,是通过人为地加入另一种反号离子,使之进行相互交换来实现的。如果胶粒与离子之间的作用力仅仅是简单的静电吸力或斥力,则可以应用库伦定律来接近这个问题。但是实际上某些专性力也起有重要作用,特别对于某些多价的和半径较大的离子。另外,作为偶极子的水分子的参与,也使问题更为复杂。所以关于离子吸附和负吸附的问题,实际上需要研究胶粒、离子和水分子三者之间的相互关系。过去通过大量的离子交换的研究,已经定性地揭示了一些基本规律,但是关于胶粒与离子之间的作用力的定量材料,则还是不多的。同号离子由于受到库伦斥力而发生的负吸附现象往往由于其他的专性吸力的干扰,而使所得结果不易解释。近年来有人试图将 Gouy 的理论应用于离子吸附和负吸附的研究,是一个颇为新颖的途径。

除了平衡条件下的静态方法以外,将土壤置于一个力场之中使其某些组成成分发生迁移以应用动态的方法观测胶粒与离子之间的相互作用,其严密性虽然不如前者,但是可资利用的途径却更为广阔。目前已经广泛开展的动电性质、电导和离子扩散的研究,是这方面的主要代表。(1) 实际说来,动电性质应该包括很广泛的范围,但是在这里,主要是指与动电(ζ) 电位有关的一系列现象。这个动电电位决定着在力场作用下胶粒与液相的相对位移的速度,而电位本身则主要决定于胶粒对离子的吸附状况,因此这种方法是揭示胶粒与离子之间的相互作用,特别是双电层的构造及其变化趋势的一个有力工具。由于动电电位与表面电位密切相关,所以在做出一些假定以后,还可以推估土壤胶体的表面电位,而这个数值则又是决定胶粒对离子的吸附力的一个主要因素。此外,动

电性质的研究还是应用电化学方法揭示带电的胶粒之间的相互作用的重要途径,这也是这方面的研究值得进一步开展的一个原因。

(2)土壤在电场的作用下发生导电现象的时候,胶粒和离子并不是各不相干地独立迁移的,由于土壤胶粒的直径大、电荷多,其离子氛的范围较任何一种离子周围的离子氛大得多,因此在导电时胶粒与离子之间的相互干扰现象,就使利用电导来研究二者之间的相互作用成为可能。在电化学中,电导方法在阐明弱电解质的解离规律方面曾起过重大作用。近年来在研究一些所谓“胶体电解质”的时候,也经常使用电导方法。也可以把土壤看做一种胶体电解质。在土壤电导方面的关键问题,是表面电导的测定及其解释。因为表面电导决定于双电层中的离子数量及其淌度,所以表面电导的大小就是胶粒与离子之间的相互作用的一个直接反映。可惜由于土壤体系的复杂性,所以现在虽然已经得到了一些材料,但是关于其理论解释,则还需要进行更多的工作。与此有关的,是土壤中各种离子的迁移数问题,近年来已经有人开始了这方面的尝试。

(3)土壤中的离子扩散与上述的两种现象不同,它不需要另加电场,而是人为地造成土壤体系中离子的宏观的不均匀分布,由于离子的化学位的不同而产生的一种推力所引起的。但是离子在带电的土壤体系中扩散时要经常受到静电吸力或斥力的干扰,所以其扩散速度与在纯砂粒或水溶液中者不同。由于离子扩散可以在土壤泥糊甚至水分很少的情况下进行研究,比土壤的稀悬液更接近于田间土壤的实际情况,所以这种接近途径具有一个重大优点。近几年来由于放射性同位素的应用,离子扩散的研究已经成为土壤化学研究中极为活跃的一个领域,并且已经揭示了胶粒、离子和水分子之间的相互关系的一些重要规律。

以上的阐明土壤胶粒与离子之间的相互关系的六种主要途径,虽然分别看来都有其一定的局限性,但是这些研究材料的综合应用,已经为土壤电化学奠定了初步基础。

在土壤中质子和电子虽然不能够长时间游离存在,但是它们

在物质之间的传递过程是土壤液相中进行得最为活泼的过程。这种传递过程不仅仅是限于土壤溶液,而且也有土壤固相的参与。例如,固相表面接受质子而产生正电荷,氧化铁接受电子而变为亚铁离子。质子的传递引起了酸碱平衡过程,电子的传递引起了氧化还原平衡过程。而这二者又是相互有关的。如果这两种过程不涉及到固相物质,本来是应该可以用溶液化学的方法予以处理的。但是由于固相物质的参与,而使其反应机制和反应速度都与纯溶液不同。关于土壤中的酸碱平衡问题,虽然在本世纪的初期即由大工原和 Kappen 等进行了大量研究,但是由于长期以来没有对固相物质的作用给予应有的重视,所以至今仍然还是比较薄弱的一环。在最近十几年来,才以新的观点,即考虑到铝离子的特殊表现及其与土壤固相的关系,重新开展了大量研究。当然其平衡指标之一,即氢离子活度 (pH),早已在土壤学中普遍应用。在氧化还原平衡方面,过去认为它在渍水土壤中具有较大的意义,但是近年来知道,它的意义决不限于渍水土壤。Clark 等生物化学家为生物体系中的氧化还原过程的理论奠定了基础,这些理论和方法对于土壤学也具有重大影响。但是由于土壤的组成较为复杂,所以关于土壤中的各种氧化还原体系及其相互之间的平衡关系,仍然是很不清楚的问题。土壤中的酸碱平衡和氧化还原平衡在我国具有特别重要的意义,因为我国南方和东北的某些地区有大面积的酸性土壤,并且水稻土在我国的耕作土壤中占有很大比重,而由于渍水时的化学特点,这两种过程又往往是交织在一起的。

土壤中的电化学现象实质上是电能和化学能之间的相互转化,所以近十几年来关于土壤电化学现象中的能量关系问题,愈来愈得到广泛的注意。这方面的研究的最重要的意义是,它使有可能把土壤中的一些过去认为互不相干的化学现象用统一的能量指标联系起来,因而可以揭露土壤中带电质点间的作用力的本质。不过这些现象中所涉及的能量变化的数值一般较小,由于受到方法的限制,所以现在虽然正在从各个角度来探索接近途径,而且已经

提出了不少的理论,但是为了根据统一的指标把各种化学现象密切地联系起来,还需要做很大的努力。

土壤电化学的发展是与电化学方法的发展及其在土壤研究中的应用分不开的。由于土壤既有液相中的离子,又有固相胶体,所以溶液化学中的电化学方法应用于土壤时往往碰到特殊的问题。例如土壤中氢离子活度(pH)的测定,就比溶液中复杂得多。电导的测定也是这种情况。所以如何设计适用于土壤特点的电化学方法和仪器,这个问题本身就是土壤电化学研究的重要内容之一。不过至今为止,这方面的工作还是不多的。

三

科学是在不断发展的,土壤电化学也不例外。更何况,它现在还比较年轻,所以土壤电化学的具体内容将会随着它的发展而有所变化。但是,土壤电化学中所已经阐明的一些土壤现象,已经被证明在土壤肥力上具有重大意义。例如土壤能够保持、储蓄和向植物供给养分离子,这是土壤与纯砂粒有所区别,也就是土壤具有肥力的主要标志,而这种保持养分离子的能力,则是由于土壤胶体带有电荷,因而与离子之间具有一种吸引力所造成的。已有的材料表明,我国南方比较高产的水稻土,其阳离子吸附量一般不小于每100克土10毫当量,因此为了培育肥沃的土壤,设法提高其对离子的吸附量即电荷数量是一个重要环节,或者当根本改变土壤的保肥力较为费力时,在充分了解土壤的电荷变化规律的基础上采取施用石灰等农业措施来暂时地增加某些土壤的负电荷数量,也是可能的。由于吸附的结果,土壤中的离子总量并不代表植物根系的实际离子环境,与土壤固相处于平衡的土壤溶液中的离子数量,即离子活度,是由土壤性质和离子特点所控制着的。了解各种土壤的平衡溶液中各种离子的活度状况,是采用施肥等措施来调节植物的养分环境的前提。植物根系所直接接触到的养分离子的数量终究是有限的,随着植物的吸收,根际土壤形成了养分的微域贫乏,这时由于化学位的差异,使离子通过扩散而源源不断地得到补

充。此外,由于耕作施肥等措施的不同,也往往可以造成土壤中养分的局部差异。因此,对各种土壤中离子扩散过程的了解及其控制,也往往是使植物的营养状况得以改善的重要环节。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必要的。如果不是土壤具有充分的缓冲性能,则土壤溶液的pH 会因环境条件的改变而经常发生剧烈的变化,从而对植物的生长不利。所以实际材料表明,我国南方比较高产的土壤,其缓冲性能也一般较强,并且其酸碱平衡进行得比较适宜于植物的生长。反之,南方还有大面积的强酸性土壤,由于氢铝离子过多,而对植物生长不利。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,例如在水稻土中,已知过多的亚铁离子或硫化氢等的出现是可以使水稻受害的。这些有毒物质的存在数量受到一系列土壤性质的影响,所以需要在充分了解各种土壤中影响氧化还原平衡的因素的基础上加以控制,以使土壤肥力得到充分发挥。此外,土壤结构在土壤肥力上的意义是早已知道的,在这方面,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。由于胶粒之间的相互作用受到吸附性离子的影响,所以为了造成良好的土壤结构,需要根据各种土壤的特点,控制其吸附性离子的组成。通过以上的一些例子可以看到,虽然土壤中的电化学现象一般不易直接觉察出来,但是实际上它却是控制着土壤肥力的一种极重要因素。在现在,关于土壤肥力的实质还是不清楚的,土壤学者正在从各个角度,探索反映土壤肥力的指标。有理由相信,随着土壤电化学研究和土壤学其他分支的研究的进展,将会愈来愈清楚地了解到土壤电化学性质在土壤肥力上的重要意义,从而进一步了解到土壤电化学对于推动整个土壤科学的发展所起的作用。

(于天仁)

第二章 土壤的电荷

土壤的细粒带有电荷,这些电荷基本上集中在胶体部分。土壤的电荷是土壤具有一系列电化性质质的基本原因,它通过电荷数量和电荷密度(单位面积上的电荷数量)两种方式对土壤的性质发生影响。例如,土壤对阳离子和阴离子的吸附就是因为土壤带有负电荷和正电荷。土壤吸附离子的多少,决定于其所带电荷的数量,而离子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和扩散,土壤的有机-无机复合体的形成以及土壤的分散、絮固和膨胀、收缩等性质,也都受土壤的电荷性质的影响。由于土壤的电荷性质对土壤肥力有着多方面的意义,所以,近十几年来它已成为土壤电化领域中的重要研究课题。在这些研究中,绝大部分是关于土壤电荷的区分方面的,而对于土壤电荷密度的深入研究则很少。看来,今后从电荷数量和电荷密度两个同等重要的方面对土壤的电荷性质进行研究是十分必要的。

一、土壤胶体电荷的起因和种类

土壤的电荷主要集中在土壤胶体部分。土壤胶体是由下列三部分所构成:(1)胶体晶核:主要是晶质粘粒矿物,象蒙脱类、高岭类、水化云母类和三水铝石等。非晶质的水铝英石也可能是某些土壤胶体晶核的组成成分之一。(2)无机胶膜:主要是铁、铝、硅、锰、钛等的氧化物,这些物质大多是以非晶质的或结晶不良的状态包被在胶体的表面上。(3)有机胶膜:主要是各种土壤腐殖质等,它们大多被固着在矿质胶体的表面上,但也可能有一部分以游离态存在。由于土壤胶体的这些组成成分的特性不同,它们各自产生电荷的机制也不相同。因此,可将土壤胶体的电荷区分为以下几种:

(一) 永久负电荷

有人称为内电荷(吉田, 1957)。它是由于晶质粘粒矿物的晶格中离子的同晶替代所产生的。如果硅氧四面体中四价的硅被三价的铝所代替, 或者铝氧八面体中三价的铝被二价的镁、铁等所代替, 就产生了过剩的负电荷。这种负电荷不受介质 pH 的影响, 它的多少决定于晶格中同晶替代的多少。下面简单的介绍一下土壤中经常出现的几种粘粒矿物的同晶替代情况(Grim, 1953)。

1. 蒙脱石: 其负电荷主要由铝氧八面体中的一部分铝离子被镁等二价离子所代替而产生的, 也可能有小部分的负电荷是由于铝离子代替了硅氧四面体中的硅离子所引起的, 但这种替代现象一般不超过 15%。蒙脱石的负电荷除部分地内部补偿外, 每单位晶胞约有 0.66 个剩余负电荷。

2. 伊利石: 主要是由于硅氧四面体中的硅离子约有六分之一被铝离子所代替, 使单位晶胞中约有 1.3—1.5 个剩余负电荷。这些负电荷大部分被层间的非交换性的钾离子和部分 Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 H^{+} 等所平衡着, 只有少部分负电荷对外表现出来。

3. 蛭石: 结晶构造与三八面体云母类似, 但层间不是被钾离子填充, 而是被水分子填充着。其负电荷主要是由于硅氧四面体中的硅离子部分地被铝离子代替所产生, 除部分的负电荷可能被内部补偿以外, 单位晶胞仍有 1—1.4 个剩余负电荷。这些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。

4. 高岭石: 早期, 根据化学组成推算出的构造式, 其晶胞内的电荷是平衡的, 所以认为高岭石不具有永久负电荷。但是, 近来有人根据化学分析以及 X 射线分析、差热分析和阳离子交换量等的综合结果, 证明高岭石存在着铝对硅的同晶替代现象(Robertson 等, 1954)。由于高岭石所具有的少量的同晶替代现象, 很难用化学分析方法来证明。有人根据高岭石对氯离子的吸附的研究, 证明高岭石具有少量同晶替代现象, 由此产生的永久负电荷约为每 100 克 2 毫当量(Schofield 和 Samson, 1953), 以后 Cashen (1959;