

土壤和 水中的农药

〔美〕 W.D.冈吉 等 编

科学出版社

土壤和水中的农药

〔美〕 W.D. 冈吉 等 编

夏增禄 张 莉 沈瑞珍
李森照 冯福建 王新元 译

张 莉 夏增禄 校

科学出版社

1985

内 容 简 介

本书首先从理论上阐述了农药在水体和土壤中的物理、化学和胶体化学作用,着重介绍了农药在水体和土壤中的吸附、挥发、迁移、降解和持留性。然后讨论了农药对水体和土壤中的生物(包括微生物和某些动物)的影响、植物对农药的吸收,评论了水体和土壤中农药的排除和消毒的措施。最后概括介绍了目前土壤、沉积物和水体中农药的提取和分析的实验技术。

本书可供从事环境、土壤、农业、林业、水产业的科技人员以及大学有关专业的师生参考。

W. D. Guenzi

PESTICIDES IN SOIL AND WATER

Soil Science Society of America, Inc., Publisher
Madison, Wisconsin USA

土壤和水中的农药

〔美〕W. D. 冈吉 等 编

夏增禄 张 莉 等 译

张 莉 夏增禄 校

责任编辑 洪庆文

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院开封印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1985年2月第 一 版 开本: 787×1092 1/16
1985年2月第一次印刷 印张: 26 3/4
印数: 0001—3,700 字数: 611,000

统一书号: 13031·2321

本社书号: 3827·13-18

定价: 6.20 元

前 言

为了人类的利益，土壤科学家必须掌握并能充分利用土壤的物理、化学和生物特性。随着世界人口的增加，就更有必要加紧维持土壤的生产力。如果不出现由于使用不当、过度使用或忽略使用而造成土壤生产力下降的现象，那么就不会对粮食和纤维供应产生不利影响，最终也不会对地球上的人类带来灾害。

若要保证足够的粮食和纤维生产量，就要合理使用农药，以便使人们需要的品种与其竞争者之间达到并保持平衡。由于农药的应用必不可少，并将有所增加，所以土壤科学家必须首先掌握农药与水、农药与土之间相互关系的资料。土壤物理、化学和生物特性的无止境的变化，以及出现这些变化的和使用农药的种种环境，迫使人们必须对此进行大量广泛而深入的调查研究。

美国土壤学会于1965年主持召开的讨论会后，就出版了《农药及其在土壤和水中的影响》一书。根据需要，还要出版两部这方面的著作。由于农药变化迅速，关于其特性及其应用的资料也不断增加，所以对该课题的资料进行较为综合的整理（其中包括1965年以来的研究成果），就日益变得更为必要了。《土壤和水中的农药》一书对这一课题进行了权威性的概述，它将为渴望了解这方面情况的科学家、学生及非专业人员提供资料。

美国土壤学会希望通过本书，达到既能有助于人类为提高粮食和纤维生产所做的种种尝试，又不破坏人类居住的环境质量的预期目的。

本学会谨向组织委员会、作者、编辑及其他工作人员为本书的出版所付出的辛勤劳动表示感谢。

美国土壤学会主席

A. R. Bertrand

1974年5月于

得克萨斯州卢博克

序

《土壤和水中的农药》一书综合概述了农药-土-水相互关系的环境影响控制原则。美国土壤学会出版的《农药及其对土壤和水的影响》一书，是美国标准化协会1966年第8期的特辑。从那时以来，由于又有了大批与农药有关的研究报告，学会的执委会于1971年提出对该书进行大规模修订，以便对土壤和水中的农药专门以最新的概念进行深入的论述。

本书涉及了农药科学的许多方面，其中有农药在土壤和地表水中的移动，农药的吸附、挥发、降解与持留性，植物对农药的吸收，土壤中农药残留物的减少与解毒，以及测定土壤、沉积物和水中的农药采用的取样与分析方法等。此外，本书还就农药对土壤和水中的微生物及对淡水和土壤中非目标无脊椎动物的影响，进行了阐述和讨论。

在本书的编辑过程中，承蒙作者和评论者进行大力合作；学会的 M. Stelly 和 R. C. Dinauer 进行加工并指导，编辑委员会谨向他们表示衷心的感谢。编辑委员会还向在1971到1972年间担任编委会主任并对本书的编排做了大量工作的南卡罗来纳州大学的 T. J. Sheets 表示谢意。

编辑委员会

W. D. Guenzi

(科罗拉多柯林司堡西部地区美国农业部农业研究局)

J. L. Ahlrichs

(印第安纳西拉斐特普多大学)

M. E. Bloodworth

(得克萨斯学院站，得克萨斯文理科大学)

G. Chesters

(威斯康星麦迪逊威斯康星大学)

R. G. Nash

(马里兰贝尔茨维尔东北地区美国农业部农业研究局)

目 录

前言	ix
序	xi
第一章 绪论	1
第二章 农药-粘土-水的相互作用	2
2.1 引言	2
2.2 作为吸附剂的土壤粘粒	3
2.3 作为被吸附物的农药	6
2.3.1 农药的化学特性与在粘土上吸附的关系	6
2.3.2 特殊类型农药在粘土矿物上的吸附	8
2.3.3 吸附机制	10
1. 阳离子结合	10
2. 阴离子结合	12
3. 阳离子偶合和配位结合	16
4. 氢结合	18
5. 范德华吸引力	19
2.4 溶剂水	19
2.4.1 水的特性	19
2.4.2 粘土-水的相互作用	20
2.4.3 农药-水的相互作用	21
第三章 农药-有机物的相互作用	24
3.1 引言	24
3.2 土壤有机质的性质	25
3.3 农药分子的性质	27
3.4 研究方法	28
3.5 吸附的机制	30
3.5.1 阳离子交换	30
3.5.2 氢结合	31
3.5.3 非极性范德华力	31
3.5.4 疏水结合	31
3.5.5 配位体交换	32
3.5.6 包括自由基的反应	32
3.5.7 非生物变性	32
3.6 有机农药的吸附	32
3.6.1 阳离子化农药	32
3.6.2 基性化合物	33
3.6.3 酸性化合物	35

3.6.4 非离子化农药	36
第四章 农药在土壤中的迁移	40
4.1 引言	40
4.2 扩散	40
4.2.1 理论根据	40
4.2.2 发表的结果	42
1. 土壤水分含量	42
2. 吸附	45
3. 紧实度	46
4. 温度	46
5. 熏蒸	47
4.2.3 一般的结论	47
4.3 质体流动	48
4.3.1 理论依据	48
4.3.2 发表的结果	53
4.3.3 结论	57
4.4 附录 A	57
4.5 附录 B	58
第五章 农药在地表水中的迁移	60
5.1 引言	60
5.2 农药在地表水中的分布	60
5.3 影响流失到地表水中的农药量的因素	61
5.4 农药在地表水中的意义	63
5.5 农药迁移的控制	63
5.6 结论	64
第六章 农药的挥发	65
6.1 引言	65
6.2 农药施撒时的损失	65
6.3 控制土壤挥发的因素	66
6.3.1 农药的物理与化学特性	67
6.3.2 土壤的吸附特性	68
6.3.3 农药浓度	69
6.3.4 土壤水分	70
6.3.5 气流速度	72
6.3.6 温度	72
6.3.7 扩散	73
6.4 田间土壤挥发损失的测量	73
第七章 农药的非生物降解过程	76
7.1 引言	76
7.2 水解反应	76
7.2.1 氯化均三氮杂苯类除草剂	76
7.2.2 有机磷杀虫剂	78

7.2.3 其它化合物	80
7.3 光化学降解	80
7.4 其它反应	80
第八章 土壤微生物对农药的降解	82
8.1 引言	82
8.2 氯化烃	33
8.2.1 滴滴涕, 滴滴涕和三氯杀螨醇	84
8.2.2 乙酯杀螨醇, 异丙杀螨醇, 甲氧滴滴涕	86
8.2.3 环戊二烯类	86
8.2.4 高丙体六六六	89
8.3 有机磷酸盐	89
8.4 合成除虫菊酯类	92
8.5 氨基甲酸酯类	93
8.5.1 甲基氨基甲酸酯类	93
8.5.2 硫代氨基甲酸酯类	95
8.5.3 二硫代氨基甲酸酯类	96
8.5.4 氨基甲酸苯酯	97
8.6 苯基酰胺类	97
8.6.1 苯基胺基甲酸酯	100
8.6.2 苯脲	101
8.6.3 酰基酰替苯胺类	101
8.6.4 甲苯胺类	102
8.6.5 乙酰胺	105
8.7 苯氧基链烷酸酯类	105
8.8 s-三氮杂苯类	108
8.9 重金属和非金属	109
8.9.1 汞制剂	110
8.9.2 砷制剂	110
8.10 混合物	111
8.10.1 脂族酸	111
8.10.2 苯列特	112
8.10.3 苯(甲)酸	112
8.10.4 莠锈灵	113
8.10.5 氯醚	113
8.10.6 地茂散	113
8.10.7 棉隆	113
8.10.8 敌克松	114
8.10.9 多果定	114
8.10.10 联吡啶	114
8.10.11 草多索	114
8.10.12 硝基苯酚	114
8.10.13 五氯硝基苯	115
8.10.14 五氯酚	115

8.10.15	酞酰亚胺	115
8.10.16	吡腺	115
8.10.17	吡啶	116
8.10.18	尿嘧啶	116
8.11	农药混合物	116
8.12	结束语	117
8.13	附录	117
第九章	农药在土壤中的持久性	122
9.1	引言	122
9.2	农药种类和化合物的持久性	123
9.3	农药损失与时间的关系	123
9.3.1	与时间无关的损失	123
1.	砷在土壤中累积的历史	123
2.	砷在土壤中的去向	125
9.3.2	损失与时间的关系	126
1.	微生物反应——滞后与富化	126
2.	非微生物反应——决定于浓度	127
9.4	耕作措施和农药的持久性	130
9.5	附录	132
第十章	土壤对农药生物活性的影响	134
10.1	引言	134
10.2	农药性质与分类	134
10.2.1	电离度	134
10.2.2	水溶性	134
10.2.3	极化性	135
10.2.4	挥发性	135
10.2.5	剂型	135
10.2.6	撒药量	136
10.2.7	撒药部位	136
10.3	土壤颗粒物质的性质	136
10.3.1	粘土矿物	136
10.3.2	有机质	137
10.3.3	金属氢氧化物	137
10.4	吸附有机化学农药的生物活性	137
10.5	吸附农药的生物活性	138
10.5.1	阳离子农药	138
10.5.2	碱性农药	140
10.5.3	酸性农药	142
10.5.4	其它离子农药	143
10.5.5	氯化烃	144
10.5.6	有机磷酸盐	145
10.5.7	二硝基苯胺	145
10.5.8	甲基氨基甲酸酯和苯基氨基甲酸酯	146

10.5.9 尿素、酰替苯胺和酰胺	146
10.5.10 挥发性农药	147
10.6 结语	148
10.7 附录	148
第十一章 植物对土壤中的杀虫剂、杀真菌剂和熏蒸剂的摄入	154
11.1 引言	154
11.2 讨论	155
11.2.1 杀虫剂	155
1. 氯化烃	155
2. 有机磷酸盐	160
3. 氨基甲酸酯	160
4. 砷	160
5. 铅	160
11.2.2 杀真菌剂	161
11.2.3 熏蒸剂——杀线虫剂	161
11.2.4 概述	161
11.3 附录	163
第十二章 农药对土壤和水中微生物的影响	192
12.1 引言	192
12.2 理论上的考虑	193
12.3 对硝化作用和氨化作用的影响	196
12.3.1 除草剂	196
1. 某些较老化合物的影响	196
2. 一些较新化合物的影响	196
3. 某些除草剂及其降解产物对硝化细菌的不同影响	197
4. 固有硝化能力的意义	198
12.3.2 杀虫剂	198
12.3.3 杀真菌剂和熏蒸剂	199
1. 某些较老化合物的影响	199
2. 某些较新化合物的影响	199
12.4 杀真菌剂和熏蒸剂的生态学及病理学影响	200
12.5 农药对土壤呼吸作用的影响	201
12.6 农药对共生固氮菌的影响	202
12.7 农药对根际微生物群落的影响	202
12.8 农药对水生微生物和浮游植物的影响	203
12.8.1 直接影响	204
12.8.2 间接影响	206
12.9 农药的相互作用及其对微生物的影响	206
12.10 农药对微生物的多方面影响	207
12.10.1 引起突变的影响	207
12.10.2 表面活性剂的影响	207
第十三章 农药对淡水和土壤非目标无脊椎动物的影响	209

13.1 引言	209
13.1.1 农药在美国的应用	209
13.1.2 农药向水系中的迁移	209
13.1.3 土壤与淡水中的无脊椎动物种类	210
1. 冲刷水底	211
2. 沉积给养基	211
13.1.4 评论的范围	212
13.2 农药对淡水无脊椎动物群体的影响	212
13.2.1 残留物的有效性	212
13.2.2 农药对浮游和底栖无脊椎动物数量的影响	213
13.2.3 污染水体的种群恢复	218
13.2.4 淡水生态系统的生态影响	219
13.3 淡水无脊椎动物对不致死量残留物的摄入	220
13.4 农药对土壤中无脊椎动物群体的影响	222
13.4.1 线虫	222
13.4.2 蜱螨目	223
13.4.3 跃尾虫	224
13.4.4 多足类动物	225
1. 蠍蟥纲 (Paupoda)	225
2. 综合纲 (Symphyia)	225
3. 千足虫 (Diplopoda)	225
4. 蜈蚣 (Chilopoda)	226
13.4.5 蚯蚓	226
13.4.6 软体动物	227
13.4.7 昆虫	227
13.5 土壤无脊椎动物对农药的摄入	227
13.6 农药对淡水和土壤无脊椎动物影响的比较	229
13.6.1 农药药效的持久性与测定	230
13.6.2 种的多样性	230
13.6.3 农药残留物的生物富集	231
13.6.4 耐药性的发展	231
13.6.5 对无脊椎动物习性的影响	232
13.6.6 指示性生物在污染测量中的利用	233
13.6.7 农药的生态灾害	233
第十四章 土壤农药残留的防治与解毒	234
14.1 土壤农药残留物危害的免除	234
14.1.1 概况	234
14.1.2 综合害虫防治	235
14.1.3 最低农药剂量的使用	236
14.1.4 农药的适当应用	236
1. 剂型	236
2. 撒用量	236
3. 散布	237

4. 避免目标区的农药迁移	237
14.1.5 短残留期农药的选择	238
14.1.6 农药的轮流使用	238
14.2 如何处理农药残留问题	239
14.2.1 不同土壤残留农药消散方法的概述	239
1. 农药效力的改变	239
2. 农药解毒	241
14.2.2 免除土壤农药残留物危害的切实可行的步骤	242
1. 耐药作物的种植	243
2. 植物保护剂的利用	244
3. 休闲与耕种	245
4. 使农药掺合的犁地	245
5. 灌溉	246
6. 吸附剂	246
7. 微生物添加剂	247
8. 化学添加剂	248
9. 未来的解决办法	249
第十五章 除去水中有机农药以改善水质	250
15.1 引言	250
15.2 对水质的影响	250
15.2.1 味道和气味	250
15.2.2 对鱼的毒性	252
1. A类农药	253
2. B类农药	253
3. 其它农药	254
15.2.3 水质标准	254
15.3 饮用水的处理过程	255
15.3.1 化学氧化	255
15.3.2 吸附作用	262
1. 活性炭和化学凝结	262
2. 粘土矿物	267
15.3.3 光分解	267
15.3.4 离子交换	270
15.3.5 其它过程	271
15.3.6 操作效率资料	272
15.4 废水处理过程	273
15.5 讨论	274
第十六章 土壤、沉积物 and 水中农药的提取和分析技术	276
16.1 取样与样品的保存	276
16.1.1 样品收集前考虑的因素	276
16.1.2 土壤取样方法	277
16.1.3 水体和沉积物的取样方法	277
16.1.4 样品的保存	278

16.2 土壤、沉积物 and 水中农药的提取与分析	279
16.2.1 土壤和沉积物样品使用的提取方法	280
1. 土壤中有有机氯杀虫剂的提取	281
2. 悬浮物和底泥中有有机氯杀虫剂的提取	284
3. 土壤和沉积物中有有机磷农药的提取	285
4. 土壤和沉积物中酸性除莠剂的提取	286
5. 土壤和沉积物中敌菌灵除莠剂的提取	286
6. 土壤和沉积物中氨基甲酸酯、尿素取代物、尿嘧啶、酰替苯胺、苯胺、 苄腈和酰胺类农药的提取	287
7. 土壤和沉积物中联吡啶盐和其它农药的提取	289
16.2.2 土壤和沉积物提取物的纯化方法	289
1. 为测定有机氯农药而进行的土壤和沉积物提取物的纯化	290
2. 为测定有机磷农药而进行的土壤和沉积物提取物的纯化	314
3. 为测定酸性农药而进行的土壤和沉积物提取物的纯化	315
4. 为测定敌菌灵农药而进行的土壤和沉积物提取物的纯化	315
5. 为测定氨基甲酸酯、取代脲、尿嘧啶、酰替苯胺类、酰胺、苄腈和 苯胺类农药的土壤和沉积物提取物的纯化	316
6. 为测定联吡啶和其它各种农药的土壤和沉积物提取物的纯化	317
16.2.3 水的提取和纯化	317
1. 水中有机氯农药的提取与纯化	318
2. 水中有机磷农药的提取与纯化	322
3. 水中酸性农药的提取与纯化	323
4. 水中氨基甲酸酯、取代脲、尿嘧啶、苄腈和苯胺农药的提取与纯化	328
5. 水中敌菌灵、联吡啶和其它农药的提取与纯化	328
16.2.4 “清洁”提取物的分析	333
16.3 土壤、沉积物 and 水的系统鉴定	334
16.4 附录	335
参考文献	339

第一章 绪 论

W.D.GUENZI

农药在粮食和纤维生产中将继续使用下去。大幅度削减农药的施用量，就会增加生产成本，也会使农产品质量下降。有些农药对保护人类及动物的健康也是至为重要的。虫害防治方法的研究，无疑将使未来的化学农药需求量大大减少。目前正在研究的一些可供选择的方法，包括生物防治、昆虫的遗传变异、引诱剂与驱虫剂的发展，抵抗力强的植物品种与动物的培育，以及作物栽培方法与畜牧业的改变等等。现在还不能评价上述方法对虫害全面防治工作可能给予的贡献。不过在生物防治方面，最突出的成功实例，可能要算螺旋锥蝇 (*Callitroga americana*) 的根除计划了。

在农药的选择与施用方法上，人们面临的问题是既要针对性地防治生物，又不要伤害不在防治范围之列的非目标生物与环境。由经过训练的人员认真制定的虫害化学防治计划，将利用现有的技术力量，使环境质量受到的危害降到最低限度。这样做的目的，就是要选择适宜的时机，对要防治的生物有针对性施撒适量的农药。这样处理，方法既简单，又不会超越人们的技术能力。在选择适宜的农药时，用户不仅要注意目标生物对化合物的选择性，而且要注意它在生态系统中的持久性。农药滞留的时间只要长到能完成其特定的使命，然后降解成为无害的物质，则最为理想。把浓度适当的农药通过作物覆盖层喷撒到害虫虫体上，或者施撒到土壤中，确是目前面临的一个大问题。在所施撒的农药中，也许有相当一部分永远也不会到达目的物，或者是沉淀后就从表面挥发掉了。近来，尽管农药施撒技术已有了很大的改进和提高，但是仍需要进行更深入的研究。成功的农药应用实例包括少量喷撒、泡沫剂及农药颗粒剂的土壤施用。此外，为了达到最终防治虫害的目的，同时又不污染环境，就要按时按量地施用农药。

合乎逻辑的使用方法，就是最大限度地限制单位面积粮食与纤维生产的农药施用量，这样就会获取最高产量。最高产量的获取，依靠多种综合因素，即合理的农田管理，良好的耕作措施，适量的作物养分供给，最佳良种的选用，充足的水分及虫害防治。如果现有的作物栽培知识能充分地得以应用，即使产量不能达到最高水平，也会大大超过现有的水平。要使粮食增产，就需要好的土壤。边际土壤可还牧、还林或恢复成游览地区。不用或少用边际土壤，就可以最大限度地减缓由于侵蚀、径流和入渗造成的农药与养分的潜在环境污染。此外，农药、养分和水分也会在少量农田上得到比较充分的运用。

在过去几年中，许多研究工作的重点在于了解农药-土-水的相互关系。只要掌握了这方面的资料，就可以更加准确地预测任何情况下施撒的农药对环境的影响。尽管本书总结的大量研究结果都是关于某种特定化学药剂在一系列严格限定的试验条件下的行为特性，但是，涉及到的基本原则，却适用于各种环境状况下目前最常使用的农药及未来将要使用的其它类型农药。

第二章 农药-粘土-水的相互作用

R.E.GREEN

2.1 引言

农药在土壤中的行为因土壤的固相、液相和气相之间以及生物和非生物组成之间许多相互作用而复杂化了。这个系统的复杂性是准确了解这些相互作用的障碍。农药在土壤固体表面的吸附主要决定于农药与水、农药与胶体和胶体与水的相互作用。这些相互作用的定义,因农药的广泛不同的物理-化学特性的变化、胶体表面的复杂性和易变的土壤溶液的组成而变得复杂了。

虽然在统计上农药的吸附和生物特性与特定土壤性质的相互关系具有重要的意义 (Sheets、Craffs 和 Drever, 1962; Day Jordan 和 Jolliffe, 1968), 但多回归技术有时受到相互依赖因素的限制。这些因素不取决于有效的统计分析。由于变异因素的直接影响常常是不清楚的, 因此由一部分可变的结果外推另一结果是危险的。近年来, 由于对概念明确、简单的系统 (该系统使特定的相互作用进行最后分析) 进行了仔细的研究, 所以已取得了很大发展。具有充分的无定形结晶粘土的农药-粘土-水系统是一种特别有用的模型系统的例子。结晶粘土矿物, 如蒙脱石和高岭石作为吸附剂的优点是: (1) 它们是实际土壤的一般组成; (2) 利用各种技术如 X 射线衍射、差热分析和电子显微镜能全面获得它们的特性; (3) 可随时得到其相当纯的形态。利用这些粘土矿物进行吸附研究所遇到的主要限制, 就是土壤的天然有机质和无定形物质有可能吸附在结晶粘土的表面上, 致使纯粘土矿物系统农药吸附的测定不能应用于土壤 (Hance, 1969; Hamaker 和 Thompson, 1972)。当把结晶粘土得出的结果应用到土壤时, 必须考虑这些限制因素。但是, 应用结晶粘土矿物来阐明吸附机制的优点在农药吸附研究中已经得到详细的证明。特别要注意的是 Mortland (1970)、Farmer (1968)、Fripiat (1968) 和其它一些人的红外研究结果。这些结果进一步证实了各种有机物质 (包括农药) 和结晶的铝-硅酸盐粘土之间结合的机制。红外研究也澄清了粘土矿物表面在弱基性农药如一些 s -氯苯噻除草剂的化学分解催化中的作用。

然而, 在展望更复杂的土壤系统的前景上, 不能过份强调所评价的纯粘土研究结果的重要性。不仅仅是结晶的土壤粘土在某种程度上蒙上了“无定形”有机物质和无机物质, 而且在表层土壤中, 粘土表面水分含量和土壤溶液离子组成的变化也都得到很大的改变。在土壤水分含量相当于植物有效水范围时, 大概不会在农药和水分含量非常低的粘土之间发生某些表面反应。

在农药的实际利用中, 粘土在农药-粘土-水相互作用中的作用可以由两个主要方面来考虑:

(1) 农药在粘土-水界面的吸附/解析是一种物理化学过程。这种过程控制着土壤溶液中一种农药的数量,因而也决定着它的生物活性,它在土壤水中的移动性和它的挥发。

(2) 农药和粘土之间的表面反应可以催化分解或保护吸附的农药不受微生物破坏。

这一章仅讨论第一方面。至于粘土对化学和生物降解的影响在本书下一章中讨论。

近年来,少数题目更完善地评论了有机化合物在粘土矿物或土壤上的吸附。这些充分而卓越的评论,表明这章不应该是一种评论,而应是关于农药-粘土-水相互作用的重要贡献的一个摘要和评价(即Bailey和White, 1964, 1970; Greenland, 1965; Grin, 1968; Mortland, 1970; Weber, 1970b, 1972; Helling, Keerney和Alexander, 1971; Hamaker和Thompson, 1972; White和Cruz, 1972; Schnitzer和Khan, 1972; Adams, 1973)。含有结晶粘土的系统由于有充分的资料解释吸附剂表面的特性及其与粘土(如蒙脱石和高岭石)吸附的机制而受到重视。不过,关于结晶的无定形铁、铝和硅的氢氧化物的表面特性也将受到一定的注意。后者在农药-粘土研究中受到的注意要少得多,但是,由于这些物质是许多土壤的重要组成成分,因而将来应该得到更多的研究。

2.2 作为吸附剂的土壤粘粒

就质地而言,所谓粘土是指直径 ≤ 0.002 毫米的非常小的微粒。对粉粒和砂粒的分离物而言,与直径很小的粘粒相联系的高表面积是粘土给土壤提供吸附表面的一个原因。其它的因素则是粘土表面带电的特性和阳离子交换的特性。在下面的讨论中就一般意义而言,所谓的粘土是指结晶的铝硅酸盐矿物,无定形铝硅酸盐和所有水合金属氧化物;而粘土矿物则仅代表结晶的铝硅酸盐。

根据 $S = 6/\rho d$,得到了球形颗粒比表面 S (厘米²/克)和直径 d (厘米)之间的反相关系, ρ 是颗粒密度(克/厘米³)。因此颗粒直径减少十倍,比表面增大十倍。Baver、Gardner和Gardner(1972)推导出了厚度为 d 的粘土片的表达式 $S \sim 2/\rho d$;这些结果是根据片边的面积与片面的比例可忽略不计的事实得来的。因而 $d = 10 \text{ \AA}$ 和 $\rho = 2.68$ 克/厘米³的完全分散的蒙脱石,其计算的比表面为746米²/克,这一计算值与测定的数值非常符合。结晶粘土矿物的表面积主要依赖于晶格膨胀的程度。例如当蒙脱石和其它绿泥石充分膨胀时,几乎所有表面都暴露出来。高岭土类的粘土不膨胀,因此薄片间的表面不暴露出来。水化云母(其中伊利石是土壤中最普遍的)的比表面如表1所示,则居于中间类型。

土壤中重要的铝硅酸盐粘土矿物的结构和化学在其它一些著作中已作了详细的描述(Grim, 1968; Van Olphen, 1963; Marshall, 1964)。土壤中发现的一些粘土矿物最普遍的主要特征将在以后讨论吸附机制时评论。以下描述的结构是理想化的。通常,土壤含有粘土矿物的混合物,各别的矿物特性在结晶程度和晶格中的离子代换性方面都可能很不一样。表2.1中各种矿物的比表面和阳离子交换量(CEC)的变异,代表晶格变形和颗粒大小的变化。当微粒大小和结晶程度减少时,晶格边缘破裂的数量增大。通常阳离子交换量随破裂增加而增大。这是高岭土和埃洛石阳离子交换量的主要源由。

高岭土是1:1铝-硅酸盐矿物的一个例子。在这种矿物中,硅四面体基团的基部氧原

表2.1 几种粘土的阳离子交换量和比表面¹⁾

粘土类型	阳离子交换量(毫克当量/100克)	比表面(米 ² /克)
蛭石	100—150	600—800
蒙脱石	80—150	600—800
二八面蛭石	10—150	50—800
伊利石	10—40	65—100
绿泥石	10—40	25—40
高岭石	3—15	7—30
氧化物和氢氧化物	2—6	100—800
水铝英石 ²⁾	76—89	434—569

1) 除水铝英石的数据外, 所有数据取自Balley和White (1964)

2) 取自 Aomine和Otsuka (1968)

子暴露在表面上, 而铝八面体层的氢氧基是暴露在单位晶格的另一面。因此, 成团的单位晶格有一个单位晶格的氧与临近的单位晶格的氢氧基相邻, 个别片状单位彼此被氢束缚而不膨胀, 而破坏的边缘可能产生更多阳离子交换量(至少依赖于pH的部分)。永久性CEC的存在暗示同晶交换也可能是重要的。通常观察到高岭土微粒的形状是一种薄的、似板状的六面结晶体。高岭土的微粒相当大; 最大尺寸0.3至0.4微米, 厚0.05至2微米(Grim, 1968)。埃洛石是另一高岭土组类中的粘土矿物, 与高岭土的主要区别在于它是管状结构, 粒径较小和有相当大的水化作用。含2分子水的埃洛石和含4分子水的埃洛石(两种主要的水化状态)的CEC值分别为5—10毫克当量/100克和40—50毫克当量/100克。

蒙脱石、伊利石和蛭石是2:1铝硅酸盐矿物, 它有一个夹在两个硅四面体层之间的铝八面体层, 硅四面体的基部氧暴露在两个表面上。可交换的层间阳离子的水化作用引起蒙脱石和蛭石膨胀, 毗邻单位晶格氧原子之间的微弱吸引力太弱, 所以不能阻止膨胀。膨胀的程度决定于晶格中同晶交换引起的过剩负电荷被表面阳离子补偿的方式。在蒙脱石情况下, 八面体层中 Mg^{2+} 对 Al^{3+} 的交换大约和四面体 Al^{3+} 对 Si^{4+} 的交换一样。结果在被阳离子补偿的粘土上形成大量负电荷。当交换性阳离子是 Na^+ 时, 粘土的膨胀常常比多价阳离子, 如 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 饱和的粘土的膨胀要大。蛭石主要从四面体层中 Al^{3+} 对 Si^{4+} 的交换得到它的负电荷, 并比蒙脱石有较高的电荷密度。蛭石的膨胀被限制到约4.98 Å, 近似两个水分子层的厚度。伊利石的负电荷像蛭石一样, 主要由四面体层中 Al^{3+} 和 Si^{4+} 代换得到。离二维表面较近的负电荷(在四面体层中得到的, 而不是在八面体层中得到的)使这两种矿物得到的束缚能比蒙脱石八面体代换中的要大(Marshall, 1964)。伊利石中的负电荷达到饱和在很大程度上靠配价的 K^+ 离子(直径0.66 Å)补偿。 K^+ 离子与硅四面体层表面的六面形孔穴(约2.8 Å)相拟合, 并倾向于与邻近的薄片一起结合。 K^+ 和周围氧之间的这种并列, 与蒙脱石和伊利石相比, 减少了硅的阳离子交换量(见表2.1), 并限制了粘土的膨胀, 结果与蒙脱石和伊利石相比, 减少了进入间层空间的水和有机物质的量。绿泥石有一种由似云母和似水镁石交互组成的结构, 它像伊利石一样是不膨胀的。

因此, 表2.1列出的结晶铝硅酸盐矿物阳离子交换量的区别, 主要是由结晶构造和晶格中离子代换的位置造成的。由于蒙脱石和蛭石有大量比表面和许多负电荷, 因此它