

水稻土的 物理化学

THE PHYSICAL CHEMISTRY OF PADDY SOILS

于天仁等著



科学出版社

水稻土的物理化学

于天仁 等著

科学出版社

1983

内 容 简 介

本书是论述水稻土中最活泼的部分,即带电质点(电子、质子、离子、胶粒)之间的相互作用及其化学表现的专著。书中从水稻土的特点出发,着重讨论(五章)电子传递作用(氧化还原反应),先从氧化还原性质的强度因素(氧化还原电位)开始,继而讨论其数量因素(还原性物质数量),然后分别介绍主要的氧化还原体系(氧、铁、锰、硫)。第二部分是关于离子和质子与胶粒之间的关系,包括离子吸附、酸度、电导三章。第三部分(二章)论述水稻土的物理化学性质与土壤发生和植物生长的关系。

本书是著者近三十年来的研究结果的总结。每章除以极少的篇幅介绍必要的基本原理以外,主要是用自己的实验材料阐明问题,其中许多材料是用著者发展起来的方法得到的。本书可供土壤、农学和其他有关学科的科学工作者和教师参考。

水稻土的物理化学

于天仁 等 著

责任编辑 洪庆文

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1983 年 9 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1983 年 9 月第一次印刷 印张: 9 1/4

印数: 0001—3,900 字数: 207,000

统一书号: 13031·2361

本社书号: 3233·13—12

定 价: 1.45 元

序

土壤物理化学是研究土壤中的物理现象和化学现象的关系的科学。水稻土作为土壤中的一种特殊类型,它的物理化学性质既有一般土壤的共性,又有其本身的特点。关于水稻土的物理化学性质的研究,应该从这种特点出发。

中国科学院南京土壤研究所土壤电化学研究室的有关人员从五十年代初起,开始了水稻土的物理化学性质的研究工作。我们考虑的出发点是,水稻土的一系列物理化学性质的特点大多与“水”有关,其中最明显的是氧化还原状况的周期性变化,因此研究内容主要是围绕这个中心。我们还认为,研究领域的开扩是与研究方法的发展分不开的。近三十年来的研究路线,基本上是根据上述的中心思想。本书就是这方面的研究结果的一个基本总结。

本书是一本专著性的著作,除了以极少的篇幅介绍必要的基本原理以外,完全用我国的实验材料说明问题。水稻土的物理化学性质的范围很广。本书着重讨论土壤组成成分中最为活泼也是最为本质的部分,即带电质点(电子、质子、离子、胶粒)之间的相互作用及其化学表现。我们从水稻土的特点出发,对电子传递作用(氧化还原反应)给予了较多的注意,以一半(五章)的篇幅论述这个问题。在这方面,我们先从氧化还原性质的强度因素(氧化还原电位)开始,继而讨论其数量因素(还原性物质的数量),然后分别介绍几种主要的氧化还原体系(氧、铁、锰、硫)。本书的第二部分包括离子吸附、酸度、电导三章,是关于离子和质子与土壤胶粒之间的关系。读

者可以看到，水稻土的这些性质也多是直接或间接与第一部分有关的。本书的第三部分是关于水稻土的物理化学的应用的主要方面，即与土壤发生和植物生长的关系。在论述后一问题时，我们没有把水稻土看做仅仅是植物生长的场所，而是把植物对土壤性质的影响一并考虑在内。

本书虽然提供了一些有价值的材料，但是从一本专著的要求来看，在广度和深度方面都是很不够的。关于水稻土的物理化学性质的许多理论问题，例如有机氧化还原体系的本性、氧化还原电位与各种氧化还原体系之间的数量关系、电子活度 (p_e) 与质子活度 (pH) 的相关性、氧化还原交替过程中 pH 变化的化学机理、不同还原条件下植物生长不良的真实原因等等，都还有待于阐明。如果本书能对我国水稻土的物理化学的进一步研究以及我国土壤化学的进一步发展起一点促进作用，就达到了我们的目的。

本书是一个集体工作成果。除了各章的著者以及参考文献的作者以外，先后参加工作的还有许多其他同志。书中的图表除注明出处者外，都是有关章节的著者的未发表材料。我们也引用了室外同志的少数材料。参加本书的编辑工作的有王敬华、张效年、保学明、刘志光等。插图由土壤研究所绘图室清绘。

于天仁

1982年1月4日

目 录

序	vii
第一章 氧化还原电位	1
一、氧化还原电位与电子活度和质子活度	1
(一) Eh 与 pe 值	1
(二) Eh 与电子给予体或电子接受体的数量关系	4
(三) 质子活度 (pH) 对 Eh 的影响	5
二、水稻土中 Eh 与氧化还原体系间平衡的关系	10
(一) 顺序还原作用	10
(二) 铂电极和测量问题	12
(三) 决定 Eh 的体系	17
(四) 氧化还原的缓冲作用 (Poising)	20
(五) 氧化还原状况的 Eh 区分	21
三、水稻土中氧化还原电位的不均一性	23
(一) 水土界面附近的氧化层和还原层	24
(二) 土块内外和孔隙面	26
(三) 离心液、悬液和土体	27
(四) 植物根区和无根土壤	29
四、水稻土的氧化还原电位	29
(一) 不同水分类型水稻土的氧化还原电位	29
(二) 剖面中氧化还原电位的动态变化	30
(三) 主要水稻土的氧化还原电位	33
第二章 还原性物质	35
一、土壤中还原性物质的区分	35
(一) 还原强度	35
(二) 化学活性	37

(三) 种类和性质	38
二、影响土壤中还原性物质数量的因素	43
(一) 有机质	43
(二) Eh	44
(三) pH	46
三、水稻土中还原性物质的动态变化	49
(一) 数量	49
(二) 有机物和无机物的消长	49
(三) 不同还原强度的组分的消长	51
四、水稻土中还原性物质的数量	54
(一) 土壤中还原性物质数量的不均一性	54
(二) 剖面中的分布	55
(三) 不同氧化还原类型水稻土中的数量	57
第三章 氧	61
一、氧体系的特征	61
(一) 氧作为氧化还原体系	61
(二) 含氧量与 Eh 的相关性	62
(三) 氧的伏安行为	64
(四) 氧的扩散	67
二、水稻土中氧的消长平衡	69
(一) 氧的来源	69
(二) 氧的消耗	71
(三) 氧的消长平衡	74
三、水稻土中的含氧量	80
(一) 水稻土中含氧量的不均一性	81
(二) 表土中的分布	82
(三) 土壤剖面中的分布	83
(四) 水分管理对土壤含氧量的影响	84
第四章 铁、锰	89
一、土壤中铁和锰的化学行为	89

(一) pe 和 pH 的影响	89
(二) O_2 和 CO_2 分压的影响	90
(三) 铁、锰对还原条件和酸的感应	91
二、水稻土中的铁	94
(一) 活性铁的数量	94
(二) 亚铁的存在形态	94
(三) 各种形态亚铁之间的平衡	106
三、水稻土中的锰	108
(一) 活性锰的数量	109
(二) 交换性锰与 pH 的关系	109
(三) 与有机质的整合	112
四、水稻土中铁和锰的动态变化	114
(一) 亚铁、锰总量	114
(二) 水溶态亚铁	116
(三) 剖面变化	117
第五章 硫	120
一、土壤中硫酸盐的还原作用	120
(一) Eh 和 pH 的影响	120
(二) 有机质的影响	122
(三) 温度的影响	122
二、影响土壤中硫化物的化学平衡的因素	123
(一) pH	124
(二) Fe^{2+}	127
(三) Mn^{2+} 和 Zn^{2+}	132
(四) 硫化物数量	133
三、水稻土中硫化物的动态变化	135
(一) 反酸田	135
(二) 乌沙土	137
(三) 红壤性水稻土	138
四、水稻土中硫的形态和数量	140

第六章 离子吸附	145
一、水稻土的电荷性质和数量.....	145
(一) 电荷性质	145
(二) 电荷数量	146
(三) 电荷密度	148
二、土壤与离子的相互作用.....	152
(一) 离子吸附与土壤电荷的关系	152
(二) 阳离子与土壤的结合强度	154
(三) 吸附性阳离子的离解	159
三、水稻土中交换性阳离子的组成.....	162
(一) 水稻土交换性阳离子组成的特点	162
(二) 不同水稻土的交换性盐基组成	164
四、水稻土的盐基饱和度.....	166
(一) 盐基饱和度与 pH 值的关系	166
(二) 盐基饱和度与各别阳离子饱和度的关系	167
(三) 农业措施对盐基饱和度的影响	168
(四) 主要水稻土类型的盐基饱和度	170
第七章 酸度	173
一、土壤的酸度指标.....	173
(一) pH	173
(二) 石灰位	177
(三) pK 值.....	181
(四) 交换性酸和交换性碱	183
二、水稻土的酸度特征.....	185
(一) 渍水后酸度的变化	185
(二) 母质土壤发育成水稻土后酸度的变化	192
(三) “反酸田”的酸度特点	196
三、水稻土的缓冲性能.....	199
(一) 不同土层的缓冲能力	199
(二) 不同土壤的缓冲性能	200

(三) 不同肥力的水稻土的缓冲性能	201
四、主要类型水稻土的酸度概况	201
第八章 电导	207
一、影响土壤电导的因素	207
(一) 胶粒及与离子的作用	207
(二) 物理因素	210
(三) 可溶盐	212
二、水稻土的电导特点	214
(一) 水稻土与其他土壤的比较	214
(二) 渍水时电导的变化	216
三、电导与水稻土肥力	220
(一) 电导与肥力水平的关系	220
(二) 农业措施对电导的影响	222
(三) 水稻生长期间土壤电导的变化	226
(四) 盐化水稻土的脱盐与电导	227
四、我国主要水稻土类型的电导	229
(一) 弱度淋溶型水稻土	229
(二) 中度淋溶型水稻土	231
(三) 强度淋溶型水稻土	232
第九章 水稻土的物理化学与土壤发生	234
一、水稻土的发育过程	234
(一) 溶解作用	234
(二) 还原作用	237
(三) 络合作用	242
二、水稻土发育过程中粘粒矿物的变化	244
(一) 脱钾作用	244
(二) 离铁作用	245
(三) 其他变化	248
三、水稻土的分类和类型	251
(一) 分类原则	251

(二) 弱度淋溶型水稻土	253
(三) 中度淋溶型水稻土	253
(四) 强度淋溶型水稻土	255
第十章 土壤与植物	258
一、氧化还原状况	258
(一) 水稻对土壤氧化还原条件的适应性	258
(二) 水稻根系对土壤氧化还原状况的影响	259
(三) 土壤氧化还原条件对植物氧化还原电位的影响 ...	261
(四) 强还原条件下的毒害问题	265
二、pH	268
三、水稻土的物理化学特性与养分供应的关系	270
(一) 养分的存在形态	270
(二) 养分的迁移	272
四、土壤养分含量与水稻的养分吸收	279

第一章 氧化还原电位

刘 志 光

水稻土中最明显的物理化学变化是氧化还原状况的周期性变化。氧化还原电位 (Eh) 是反映土壤的氧化或还原程度的最重要的指标。当土壤中的各种氧化还原物质(体系)(氧、铁、锰、氮、硫、碳等)处于反应平衡时,它反映这种平衡关系,而当各体系之间还没有达到平衡时,它则决定各体系的反应方向。水稻土的氧化还原电位的特点是其变异范围广,可从负二、三百毫伏到正六、七百毫伏,几乎包括生物界的整个变异范围,与旱地土壤一般不低于正三百毫伏的情况很不相同。这种广的变异范围既使土壤中很多物质的变化较为剧烈,又对植物生长具有多方面的影响。

在本章中,首先简述氧化还原电位与电子活度和质子活度的关系,然后重点讨论氧化还原电位与各体系间的平衡的关系,最后联系水稻土中氧化还原电位的不均一性,介绍各种情况下水稻土的氧化还原电位。

一、氧化还原电位与电子活度和质子活度

(一) Eh 与 pe 值

电子活度 (a_e) 是表示体系中电子数量的一个指标。像对其他物质的活度的定义一样,它表示组分电子对体系的偏摩尔自由能的贡献。与质子活度的表示方法 (pH) 类似,也可以用电子活度的负对数来表示:

$$pe = -\log a_e \quad (1-1)$$

对于下述氧化还原反应:



在平衡时,

$$K = \frac{(\text{还原剂})}{(\text{氧化剂})(e)} \quad (1-3)$$

在标准状况下时:

$$\log K = pe^0 \quad (1-4)$$

K 为平衡常数, 它与反应的标准自由能变化 ΔG^0 有以下关系:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE^0 \quad (1-5)$$

故

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (1-6)$$

如果 $n = 1$, 在 25°C 时

$$E^0 = 0.059 \log K = 0.059 pe^0 \quad (1-6a)$$

式 (1-5) 中 ΔG^0 的数值为反应中产物的标准生成自由能变化总和与反应物的标准生成自由能变化总和之差, 即 $\Delta G^0 = \sum \Delta G_{f, \text{产物}}^0 - \sum \Delta G_{f, \text{反应物}}^0$

现以氧的还原中电子的作用为例:



$$K = \frac{1}{[\text{O}_2] \cdot [\text{H}^+]^4 \cdot [e]^4} \quad (1-7a)$$

将 K 值 $10^{20.8}$ 代入式 (1-7a) 并取对数, 可得:

$$pe = 20.8 + 1/4 \log P_{\text{O}_2} - \text{pH} \quad (1-8)$$

淹水土壤中一些氧化还原体系的 pe^0 值和 E^0 值列于表 1-1。

当 1 摩尔电子从 H_2 迁移到某物质所得到的能量以伏特

表 1-1 淹水土壤中一些氧化还原体系的 pe^0 和 E^0 (25°C)^[10]Table 1-1 pe^0 and E^0 of some redox systems in submerged soils

体 系 System	$pe^0 (= \log K)$	E^0 (伏) (V)
$\frac{1}{4} O_2 + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2O$	20.8	1.23
$\frac{1}{2} MnO_2 + 2H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} Mn^{2+} + H_2O$	20.8	1.23
$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e \rightleftharpoons Fe^{2+} + 3H_2O$	17.9	1.06
$\frac{1}{2} NO_3^- + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} NO_2^- + \frac{1}{2} H_2O$	14.1	0.83
$\frac{1}{8} SO_4^{2-} + \frac{5}{4} H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{8} H_2S + \frac{1}{2} H_2O$	5.12	0.30
$\frac{1}{8} CO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{8} CH_4 + \frac{1}{4} H_2O$	2.86	0.17
$H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$	0	0

表示时,即为该物质的氧化还原电位 (Eh)。在 $n = 1$ 时, Eh 与 pe 之间有如下关系:

$$pe = \frac{F}{2.303RT} Eh \quad (1-9)$$

在 25°C 时,

$$pe = \frac{Eh}{0.059} \quad (1-10)$$

因为体系的 Eh 可以直接测定,所以它是经常应用的一个指标。

在水溶液体系(包括土壤)的氧化还原平衡中,图1-1表示上述相关。

图中上面的直线代表 1 大气压 O_2 与水相平衡的情况,下面的直线代表 1 大气压 H_2 与水相平衡的情况。中间圆圈内的区域代表一般土壤中实测的范围。

水稻土的 pe 值,在 pH7 时,一般变动范围为 10 到 -5。 pe 值大时,电子活度低,氧化还原电位高,代表强的氧化条件; pe

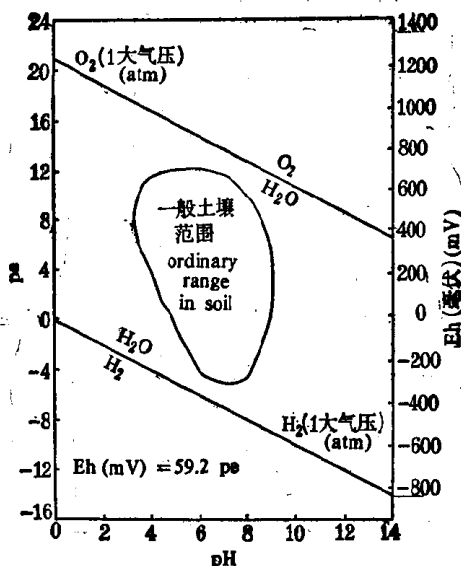


图 1-1 水溶液体系(包括土壤)的氧化还原平衡中 Eh 和 pe 的关系(25°C)

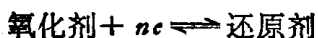
Fig. 1-1 Relationship between Eh and pe in oxidation-reduction equilibrium of redox systems in water (including soil)

值小甚或为负值时,电子活度高, Eh 低,代表强的还原条件。

(二) Eh 与电子给予体或电子接受体的数量关系

在氧化还原反应中,氧化剂接受其他物质的电子而被还原,还原剂给予其他物质以电子而被氧化。因此氧化剂就是电子接受体,还原剂则是电子给予体。在反应过程中,它们彼此之间进行着电子的传递。

一般的氧化还原反应是:



在平衡时, Eh 与电子给予体(还原剂)和电子接受体(氧化剂)之间有如下的数量关系:

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{电子接受体}}{\text{电子给予体}} \quad (1-11)$$

在 25℃ 时,

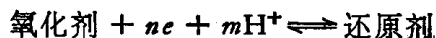
$$Eh = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{(\text{电子接受体})}{(\text{电子给予体})} \quad (1-12)$$

式中 E^0 为标准电位, 表示氧化还原体系(对偶)在标准状况下给予或接受电子的能力。电子接受体与电子给予体之比, 对于同一个氧化还原体系来说, 即为其氧化态与还原态之比。

由式(1-11) 可见, 一个体系的 Eh 值既同 E^0 有关, 又同电子接受体与电子给予体的比值有关。水稻土中氧是最重要的氧化剂, 也是最活泼的电子接受体, 其他的电子接受体还有 NO_3^- 、 Mn^{4+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 等。土壤有机物质是土壤中主要的电子给予体, 其他的电子给予体还有 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 S^{2-} 和 H_2 等。

(三) 质子活度 (pH) 对 Eh 的影响

土壤中大多数的氧化还原反应都有质子参加。这类的反应是:



在 25℃ 时, 其关系式应为:

$$Eh = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{(\text{氧化剂})}{(\text{还原剂})} - 0.059 \frac{m}{n} \text{pH} \quad (1-13)$$

可见, 作为反应物质的 H^+ , 对 Eh 具有直接的影响。由表(1-1)看到, 水稻土中常见的氧化还原体系都是属于这种情况。式(1-13)表明, pH 对 Eh 影响的程度决定于反应中 m/n 的比值。当 m/n 即 H^+/e 之比为 1 时:

$$Eh = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{(\text{氧化剂})}{(\text{还原剂})} - 0.059 \text{pH} \quad (1-14)$$

此时 $\Delta Eh / \Delta \text{pH}$ 的理论值在 25℃ 时为 -59 毫伏。氧体系和某些有机体系如醌氢醌就是这种情况。

O₂-H₂O 体系见下式:

$$Eh = 1.23 + 0.015 \log P_{O_2} - 0.059pH \quad (1-15)$$

醌-氢醌体系在 pH 低于 8 时为:

$$Eh = 0.699 + 0.0295 \log \frac{(\text{醌})}{(\text{氢醌})} - 0.059pH \quad (1-16)$$

有些氧化还原反应中, m/n 大于 1。如对于 $Fe(OH)_3$ - Fe^{2+} 体系, 由表(1-1) 看到, 反应式中的 $m/n = 3/1 = 3$, 故:

$$Eh = 1.06 - 0.059 \log Fe^{2+} - 0.177pH \quad (1-17)$$

实际上, 水稻土中存在着多种氧化还原体系, 它们与 H^+ 之间的相互作用甚为复杂, m/n 的比值有一定的变异范围, 致使 $\Delta Eh/\Delta pH$ 在一定的范围内变动。实验结果表明, $\Delta Eh/\Delta pH$ 值受有机还原性物质与亚铁的相对比例的影响。由图

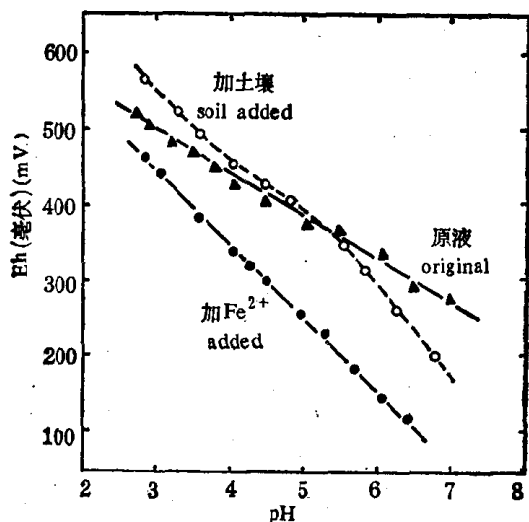


图 1-2 紫云英水浸液的 Eh - pH 曲线

Fig. 1-2 Eh - pH curves of water-soluble decomposition products of milk vetch