

土壤电化学性质的研究

VIII. 土壤电导的直流四极法原位测定

孙慧珍 吴 洵 于天仁

(中国科学院南京土壤研究所)

在土壤电导的研究中,最常使用的方法是采取土样后加一定量的水分,然后用交流二极法进行测定。为了判断在田间情况下植物所处的土壤环境,进行原位测定是较为可取的。土壤“盐分传感器”的使用可以达到这个目的^[16]。但是盐分传感器的反应很慢,仅适用于少数田块的定点观测。交流二极法直接应用于原位测定也是可行的,特别对于水稻土^[3]。但是交流二极法有一些固有的缺点,例如在某些情况下易受电容电感的干扰,不易得到精确的结果^[1,4]。最近有人试用电磁感应法^[23]。

用四极法测量电导的原理是在化学上早已知道的。Shea 和 Luthin^[24]曾企图将这种方法应用于土壤测定。1971年 Rhoades 和 Ingvalson^[17]使用地球物理探矿仪,用交流四极法原位测定土壤的电导。近年来这种方法在美国、以色列等国得到广泛的应用,但应用的范围仅限于盐化土壤^[6,8,9,11,12,14,18,20,22]。我所土壤电化学研究室的有关人员从1975年起在进行土壤腐蚀性调查时应用这个方法,使用 ZC-8 型接地电阻测试仪,也得到良好的结果。在应用交流法时,无论使用手摇交流发生器或专门装置的方波发生器^[3],都增加了野外调查时携带的仪器的重量。如果能应用直流法,使用一个附加装置与常用的携带式毫伏计 (pH 计)组合起来进行测定,应能更为方便。

本工作的目的是探讨用直流四极法进行土壤电导原位测定的可能性,及其在更广泛土壤类型的范围内的应用。

一、方法试验

直流四极法的原理与交流四极法相似。四支电极按 Wenner 式排列,在两支外电极之间加一电压,使经过土壤产生一电流 (I), 测量两支内电极之间的电压降 (E), 即可根据欧姆定律,计算内电极之间的电阻 (R), 然后根据下式,计算土壤的比电导 (L)^[1,2]:

$$L = \frac{1}{2\pi a R} \quad (1)$$

式中 a 为电极之间的距离。如欲测定不同深度的土层的电导,可以变化电极之间的距离,然后按有关公式计算^[2]。

但是,由于直流法中的电源和测量仪器等与交流法不同,需要明确几个特殊的问题。

(一) 电极材料的选择

在交流四极法中,多使用不锈钢^[6,11,13,14,17,20]或黄铜^[12,18,24]作电极材料,也有用电阻丝^[21]

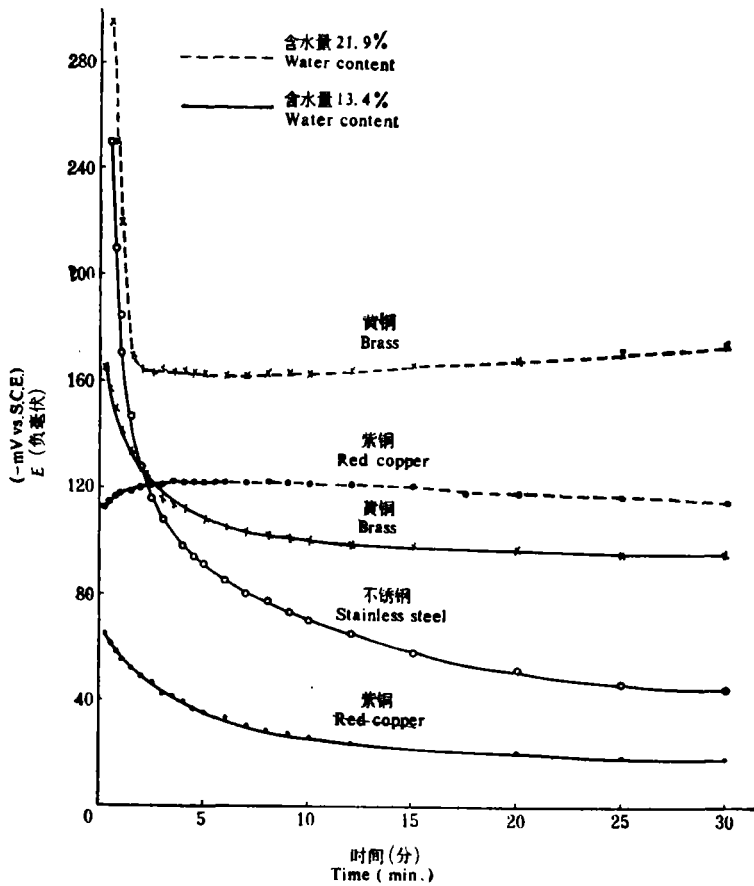


图1 各种金属电极在土壤中的电极电位的时间变化(土壤 pH6.4)

Fig. 1 Change of electrode potential in soil with time for different metal electrodes (soil pH 6.4)

或银镍合金^[7]的。在交流法中电极-土壤界面电位本身并不重要。但在直流法中,由于需要测量两支内电极之间在有和没有电流时的电极电位差之差,因此要求电极插入土壤后建立比较稳定的电位所需的时间短,和两支同类内电极的电极电位之差(不对称电位)小。为此,我们比较了紫铜、黄铜和不锈钢作为电极材料的性能。由图1中三种电极在中性土壤中的电极电位的时间变化来看,紫铜的电极电位最为稳定,不锈钢较差。在石灰性土壤和酸性土壤中,三种电极的差别趋势也相同。从图1中还可看到,土壤含水量较高时易于建立稳定的电位。通常紫铜电极与土壤接触数分钟后电位即稳定在10毫伏以内,足以满足一般测量的要求。从图2看,二支紫铜电极间的不对称电位的数值最小,也最为稳定。所以在工作中,我们选用了紫铜作为电极材料。

(二) 电极极化的影响及其消除

铜电极在土壤介质中为极化电极,当有直流电流时,电极极化是不可避免的。Johnston 和 Perrier^[10]在直流二极法中曾用接通电路后尽快读数的办法减小电极极化造成的误差,但对于四极法来说,因为电极极化仅发生于两支外电极,所产生的极化电动势和极

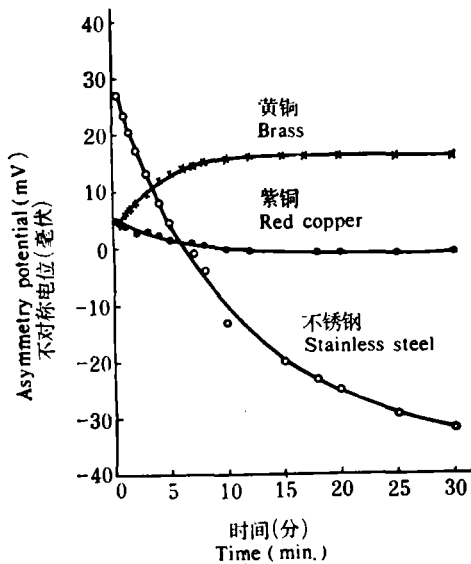


图2 两支同类电极间的不对称电位的时间变化

Fig. 2 Change of asymmetry potential between two electrodes of the same metal

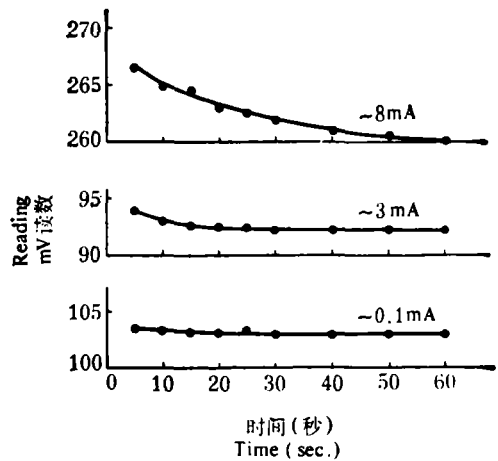


图3 不同电流下的电压(电流)读数的时间变化

Fig. 3 Change in potential (current) reading with time at different currents

化电阻的数值本身对于内电极的测量来说并没有直接的影响,所以我们宁愿在接通电路后稍待,俟电流读数稳定后再进行测量,这样在实际操作上较为方便一些。因为电源电压愈高时电极极化所引起的电路电流的减小愈少,所以我们选用了90伏的电源。从图3看出,电路电流愈小,电极极化愈轻,所以电流(实际上是用毫伏计测量标准电阻上的电压降)的变化愈小。但当土壤的电阻较小时,过小的电流在内电极间产生的电压降又可能小到不易精确读数。所以我们根据不同的土壤情况,选择适当的电流,除了重盐化土壤以外,一般选用0.2—3毫安。据试验,对于同一土壤来说,不同电流下测得的电导结果没有什么差别。

因为电解主要发生于两支外电极附近,所以对于短时间的测量来说,电解作用对内电极之间的土壤电导不致有明显影响。

(三) 测量条件的确定

将四根直径0.3—1厘米,长约30厘米的紫铜棒的一端车成锥形。使用时用细砂纸将电极表面擦亮,插入土中并轻轻转动,注意使电极与土壤接触良好,特别当土壤含水量较低时。电极插入土中的深度最好小于二电极间距离的10%。数分钟后在外电极之间加一电压,调节电路中的可变电阻使电流在一标准电阻上产生的电压降达数十毫伏,待电流基本不变(10—20秒)后,进行读数,并迅速依次读内电极之间的电位差和切断电源后的电位差。然后改变所加电压的极性,用同法测量。如果切断电源前后的电位差之差小于20—30毫伏,则适当加大电流,重新测量。因为土壤电导受温度的影响(每1°C约差2%),所以同时测量土温,然后进行校正。

二、与其它方法的比较

在进行直流四极法测定的同时,也用交流四极法进行了测定。根据对不同类型的八

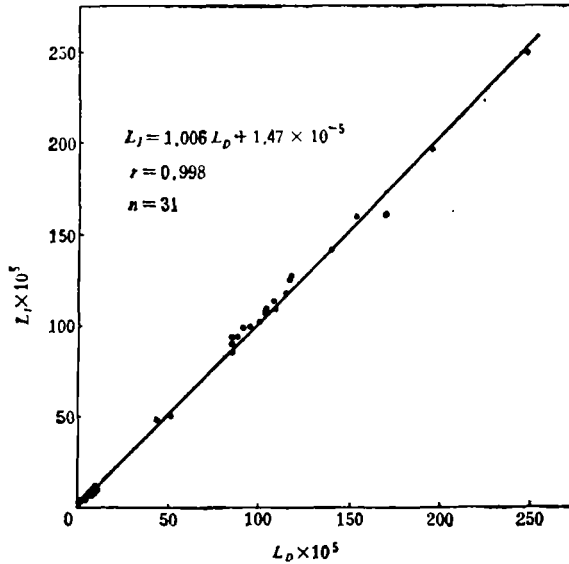


图 4 直流四极法与交流四极法测定结果的比较

Fig. 4 Comparison between electrical conductivities measured by direct-current and alternating current methods

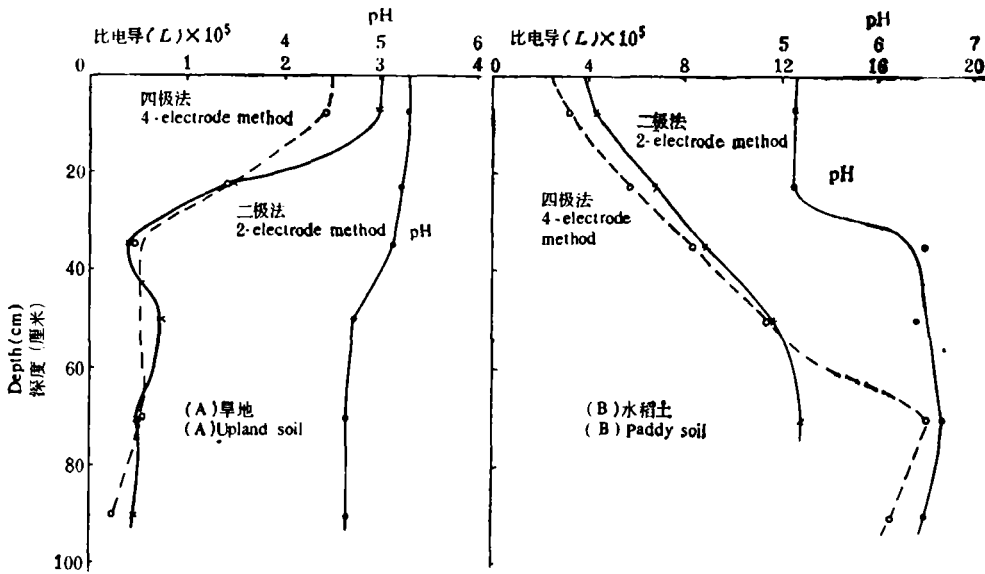


图 5 直流四极法与交流二极法测定结果的比较(红壤,浙江省兰溪)

Fig. 5 Comparison between electrical conductivities measured by direct-current four-electrode method and alternating current two-electrode method (red soil, Zhejiang)

个土壤剖面的 31 个测定结果, 二法的相关系数为 0.998, 斜率为 1.006 (图 4), 说明两者是一致的。至于相关直线与 0 点相交处的 1.47×10^{-5} 姆欧/厘米所代表的物理意义, 即它究系由于双电层的离子在交流和直流下的导电情况不同^[1], 还是由于土壤胶粒在交流下也参与了导电^[3], 或是测定误差所造成的假像, 尚需要进一步研究。

对某些土壤剖面, 也挖坑后将锥形电导电极插入各土层的中间深度, 用交流二极法进行了测定。从图 5 中一个红壤旱地和一个红壤性水稻土的对比结果可以看出, 虽然两种方法所代表的土层深度的意义不完全相同, 结果却颇为一致, 而且因为酸性土壤的电导与其盐基性离子的饱和度有密切关系^[1], 所以土壤剖面中的电导变异也与其 pH 变异的趋势有一定的相关性。

三、应 用

于天仁等^[3]用交流二极法测定的结果表明, 对于强度淋溶型水稻土, 可以用电导作为判断其肥力状况的综合性指标。本工作应用直流四极法(小部分用交流四极法), 在更广泛的范围内研究了这个问题。

(一) 水稻土耕作层的电导与肥力状况的关系

根据在江西、浙江红壤性水稻土地区代表性田块的测定结果, 对于母质、质地等相似的同—地区, 无论在淹水季节或非淹水季节, 肥土的电导明显地较瘦土为高(表 1)。这与过去用交流二极法测得的差别趋势^[3]—致。因为对于这些盐基不饱和的土壤来说电导在

表 1 红壤性水稻土耕作层的电导与肥力水平的关系

Table 1 Relationship between electric conductivity of the cultivated layer of paddy soils derived from red earth and soil fertility

土名 Soil name	地点 Locality	电 导 (L) × 10 ³				说 明 Remark
		高肥田 Very fertile soil	肥田 Fertile soil	一般田 Ordinary soil	瘦田 Poor soil	
黄泥土 Huangni	江西泰和 Taihe, Jiangxi	28.3	15.1	10.8	5.40	晚稻拔节期 Elongation stage of late rice
麸浆土 Fujiang	浙江金华 Jinhua, Zhejiang	—	6.55	—	3.39	割麦期 Harvest time of wheat
大泥土 Dani	浙江金华 Jinhua, Zhejiang	—	13.4	12.2	—	晚稻收获后 After harvest of late rice
黄泥土 Huangni	浙江金华 Jinhua, Zhejiang	—	—	3.40	2.11	晚稻收获后 After harvest of late rice
黄筋泥 Huangjin	浙江兰溪 Lanxi, Zhejiang	—	40.0	34.4	—	早稻生长早期 Early stage of early rice
红砂土 Hongsha	浙江兰溪 Lanxi, Zhejiang	—	3.79	3.26	—	紫云英结荚期 Pod stage of milk vetch

很大程度上与其钙镁等盐基性离子的数量有关,因而与其盐基饱和度有关,所以土壤施用石灰后,电导增大。例如在对红壤进行的一个试验中,当每亩施用 250, 500 和 1000 斤石灰石粉后,土壤的比电导由对照者的 13.3×10^{-5} 欧姆/厘米(单位下同)分别增到 14.1, 26.2 和 28.7, 其相应土壤的 pH 值分别为 6.0, 6.3, 6.7 和 6.9。施用化肥对这类土壤的电导的影响也十分明显。例如在江西的一块水田中,每亩追施硝酸铵 10 斤可使土壤的比电导从 37.6 增加到 60.9。即使对于肥力水平较高的太湖地区的中度淋溶型水稻土,施肥对电导的影响也很明显,例如在一块白土上,未施化肥者耕作层的比电导为 49.2,施化肥 40 斤者为 78.6,施化肥 70—80 斤者为 97.0。据对苏州、无锡等地的肥力水平较白土更高的四块黄泥田的测定结果,施肥前的比电导平均值为 58.7,而每亩施用碳酸氢铵数十斤后,电导的平均值为 86.2,即增加了 47%。这些材料再一次说明,对于非石灰性土壤来说,耕作层的电导与其肥力状况有相当密切的关系。

表 1 中也有一点值得注意,即不同类型的土壤或不同水分状况下的土壤的电导的差异很大,例如一般田之间可相差 10 倍,肥田之间的差异更大。其中的一个重要原因是水分状况不同,质地的差异也有一定影响。因为四极法原位测定的是一定体积的土壤的电导,它除了与土壤溶液中离子的数量直接有关以外,还受到土壤水分的体积含量和曲率的影响^[3,9,13,14,19,25]。表 1 中土壤淹水时的电导较不淹水时为高,主要就是这方面的一个反映。此外,对于这些强度淋溶型土壤来说,胶体表面电导的贡献也是不容忽视的^[13,14,25]。

所以当比较土壤电导与其肥力状况之间的关系时,必须考虑质地和水分状况等影响因素。

(二) 强度淋溶型土壤剖面的电导

图 5 已示有一个红壤旱地和一个红壤性水稻土剖面中电导的变异。为了进一步研究土壤剖面中电导的变异情况及其意义,又在江西泰和、浙江金华和兰溪的红壤丘陵地区进行了一些原位测定。图 6 示三个红壤剖面的电导。其中荒地为第四纪红色粘土,属强酸性,所含的金属离子量极少,所以整个剖面的电导极低。旱地土壤耕作层受施肥的影响,电导稍高,但以下土层仍基本保留红壤母质的性质。一个菜地土壤由于长期施用大量肥料的结果,整个剖面的电导都很高,特别是表层和亚表层。从图 7 中三个红壤性水稻土剖面在春季尚未灌水植稻时的电导看,“瘦土”因为是仅植稻十几年而又离村较远的新稻田,耕作较为粗放,除耕作层的电导稍高以外,以下各层的电导与红壤母质差别不大,“一般土”和“肥土”均为发育很久的老稻田,随肥料、灌溉水施入土壤的盐基性离子已被大量淋至下部各土层,其电导甚至可比耕作层为高。图 8 中三个红壤性水稻土剖面的电导的差异情况与图 7 相似,但是因为在淹水植稻季节,水分含量较高,而且当季肥料的影响尚甚为明显,所以耕作层电导

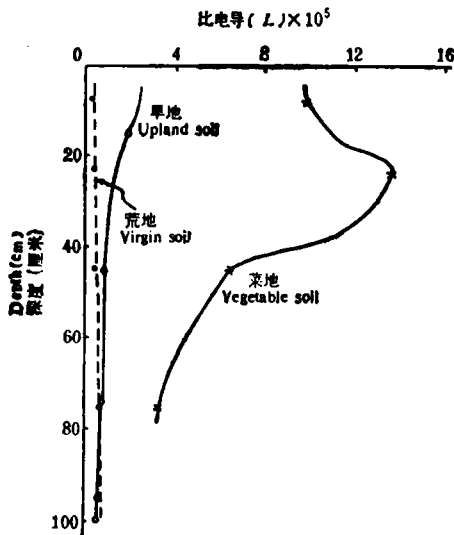


图 6 红壤剖面的电导

Fig. 6 Electrical conductivity of red soil profiles

的电导看,“瘦土”因为是仅植稻十几年而又离村较远的新稻田,耕作较为粗放,除耕作层的电导稍高以外,以下各层的电导与红壤母质差别不大,“一般土”和“肥土”均为发育很久的老稻田,随肥料、灌溉水施入土壤的盐基性离子已被大量淋至下部各土层,其电导甚至可比耕作层为高。图 8 中三个红壤性水稻土剖面的电导的差异情况与图 7 相似,但是因为在淹水植稻季节,水分含量较高,而且当季肥料的影响尚甚为明显,所以耕作层电导

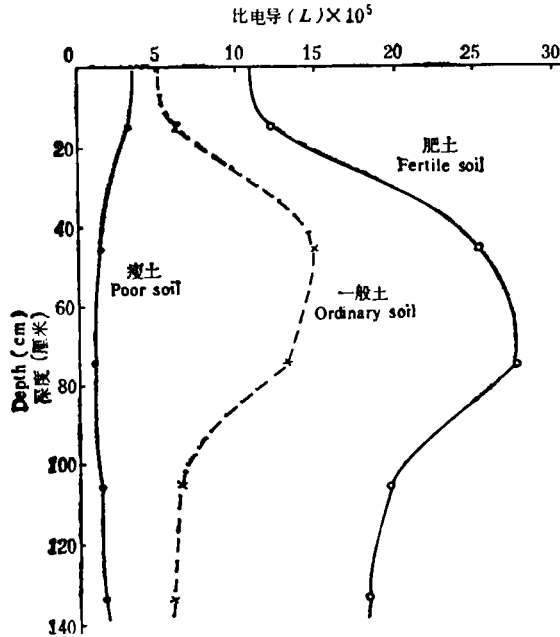


图7 红壤性水稻土剖面的电导(非植稻季节)(浙江金华)

Fig. 7 Electrical conductivity of paddy profiles derived from red soils (unsubmerged season, Zhejiang)

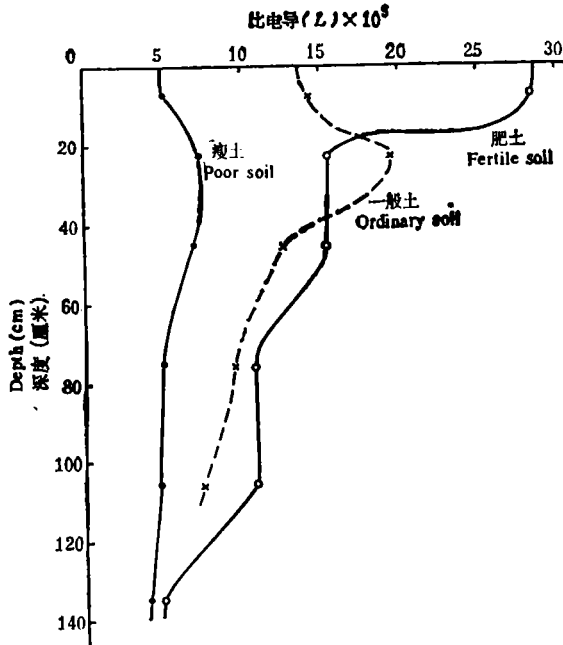


图8 红壤性水稻土剖面的电导(植稻季节)(江西泰和)

Fig. 8 Electrical conductivity of paddy profiles derived from red soils (submerged season, Jiangxi)

的绝对值普遍较大。上述各土壤剖面的电导变异情况在南方酸性土壤地区具有相当大的代表性, 这些差异趋势也是与盐基性离子的分布情况相吻合的。

(三) 中度淋溶型土壤剖面的电导

这类水稻土的可溶盐和石灰已经淋去, 但基本上为盐基性离子所饱和, pH 为 6—7。从图 9 可以看出, 这类水稻土的特点是各田块之间的电导差异较小, 而且同一剖面各土层之间的差异不很大, 其中耕作层因施肥较多, 且含水量较高, 所以电导较犁底层为大。剖面下部的电导稍大, 则与其 pH 较高, 和质地较为粘重有关。

(四) 弱度淋溶型土壤剖面的电导

对于盐基过饱和的弱度淋溶型土壤来说, 由于土壤胶体的表面电导与可溶性离子的电导比较起来一般小到可以忽略不计, 所以土壤电导大致与其可溶盐含量成正比, 根据土

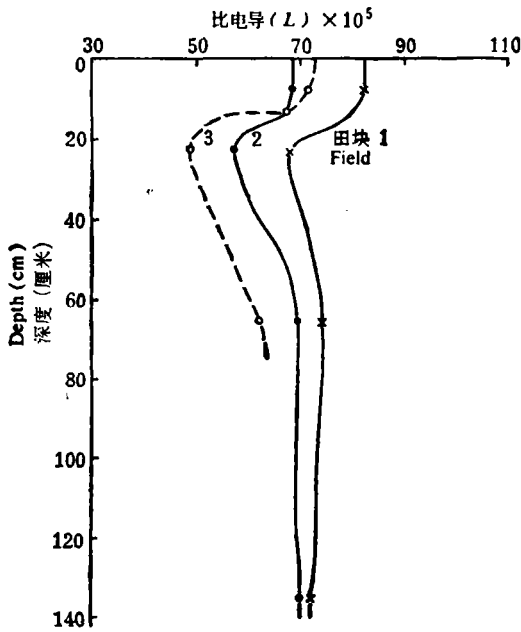


图9 中度淋溶型水稻土剖面的电导(交流四极法)(植稻季节)(苏州)

Fig. 9 Electrical conductivity of moderately leached paddy profiles (submerged season) (Suzhou, Jiangsu)

壤的电导, 很易判断土壤的盐渍化程度和可溶盐在剖面中的分布情况。图10为天津地区三个盐化水稻土剖面的电导。这类水稻土虽经长期种稻, 可溶盐已大部淋至下层, 但耕作层的电导仍然较高, 在植麦季节多在50—100, 下层可达200以上。在江苏北部滨海盐土地区, 土壤剖面的电导变异情况因盐化程度而异。对于脱盐土和轻盐土(比电导在100以下)来说, 表层的电导较小, 愈向下愈大, 这与图10中的剖面情况相似。但是重盐土的特点是表层的电导较以下土层为大, 而且数值也大(可达400—700), 反映了盐分随水分蒸发而集积于表层的情况。

四、讨论和结论

四极法的主要优点之一, 是能够在不挖坑取样的条件下用变化电极间的距离

的办法直接在地面测量土壤剖面中不同深度处的电导, 这对于土壤调查特别是着眼于土

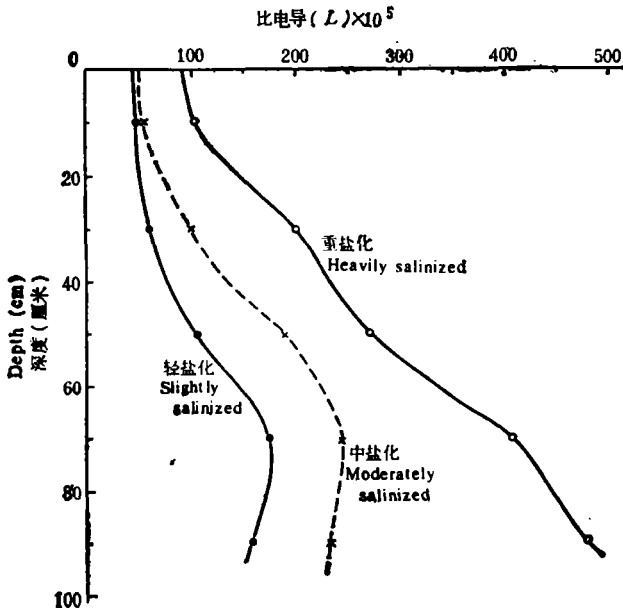


图10 盐化水稻土剖面的电导(植麦季节)(天津)

Fig.10 Electrical conductivity of salinized paddy profiles (Wheat growing season) (Tianjin)

壤发生分类和土壤对金属的腐蚀性等调查工作,当不仅需要知道表土的性质,而且需要了解整个土壤剖面的性质时,特别快速方便。

直流四极法与交流四极法比较起来,因为当用毫伏计进行测量时不难精密到1—2%,所以较易得到精确的结果。从本工作的结果看,如果采取适当措施,使用直流时所出现的一些问题是可以克服的。特别是只需使用一个简单的附加装置就可以与毫伏计联用进行测量,这可以大大减轻携带的仪器的重量。现在国内已经有土壤综合测量仪^[1],但目前生产的这种仪器实际上是电位、电导、伏安等三部分的组合。已经实现了将一个附加装置与毫伏计联用进行伏安测量^[2]。如果能用另一个附加装置进行电导测量,就可以使用同一个毫伏计,达到一仪多用的目的。这对于土壤性质的田间测定工作是甚为有利的。

从本工作的结果看,土壤电导不仅反映盐渍土中可溶盐的含量,而且是判断中性特别是酸性土壤的肥力状况时的一个有用指标。电导仅能反映土壤中导电粒子(主要是离子)的总的数量,而不能区分其种类,并且对于非渍土土壤来说,还受水分含量以及结构状况等的影响,这是它的重大弱点。但是当考虑了一些有关因素后,利用电导指标来判断自然条件下的土壤的某些性质,其中也包括地下水的深度等,是甚为可能的。因此看来,土壤电导的直流四极测定法值得在土壤研究中广泛应用,特别对于盐渍土和酸性土壤。

参 考 文 献

- [1] 于天仁等编著, 1976: 土壤的电化学性质及其研究法(修订本)。第七章, 科学出版社。
- [2] 于天仁、张效年等编著, 1980: 电化学方法及其在土壤研究中的应用。第十四、十五章, 科学出版社。
- [3] 于天仁、何群、蒋柏藩、宣家祥、谢建昌, 1959: 土壤电化特性的研究 I. 水稻土的电导与其肥力的关系。土壤学报, 第7卷3—4期, 145—158页。
- [4] 刘志光、于天仁, 1963: 土壤电化性质的研究 II. 微电极方法在土壤研究中的应用。土壤学报, 第11卷2期, 160—170页。
- [5] Austin, R. S. and Rhoades, J. D., 1979: A compact low-cost circuit for reading four-electrode salinity sensor. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 43: 808—810.
- [6] Halvorson, A. D. and Rhoades, J. D., 1974: Assessing soil salinity and identifying potential saline-seep areas with field soil resistance measurements. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 38: 576—581.
- [7] Halvorson, A. D. and Reule, C. A., 1976: Estimating water salinity with geophysical earth resistivity equipment. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 40: 152—153.
- [8] Halvorson, A. D. and Rhoades, J. D., 1976: Field mapping soil conductivity to delineate dryland saline-seeps with four-electrode technique. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 40: 571—575.
- [9] Halvorson, A. D., Rhoades, J. D. and Reule, C. A., 1977: Soil salinity-four-electrode conductivity relationships for soils of the Northern Great Plains. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 41: 966—971.
- [10] Johnston, W. R. and Perrier, E. R., 1961: Use of direct- and alternating current meters for measuring resistance of soil moisture units. *Soil Sci.*, 91: 360—363.
- [11] Nadler, A. and Dasberg, S., 1980: A comparison of different methods for measuring soil salinity. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 44: 725—728.
- [12] Nadler, A., 1980: Determining the volume of sampled soil when using the four-electrode technique. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 44: 1186—1190.
- [13] Nadler, A. and Frenkel, H., 1980: Determination of soil solution electrical conductivity from bulk soil electrical conductivity measurements by the four-electrode method. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 44: 1216—1221.
- [14] Nadler, A., 1981: Field application of the four-electrode technique for determining soil solution conductivity. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 45: 30—34.
- [15] Low, P. F., 1958: The apparent mobilities of exchangeable alkali metal cations in bentonite-water systems. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 22: 395—398.

- [16] Oster, J. D. and Ingvalson, R. D., 1967: In situ measurement of soil salinity with a sensor. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31: 572—574.
- [17] Rhoades, J. D. and Ingvalson, R. D., 1971: Determining salinity in field soil with soil resistance measurements. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 35: 54—60.
- [18] Rhoades, J. D. and Schiefgaarde, J. van, 1976: An electrical conductivity probe for determining soil salinity. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 40: 647—651.
- [19] Rhoades, J. D., Raats, P. A. C. and Prather, R. J., 1976: Effect of liquid-phase electrical conductivity, water content, and surface conductivity on bulk soil electrical conductivity. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 40: 651—655.
- [20] Rhoades, J. D. et al., 1977: Establishing soil electrical conductivity-salinity calibrations using four-electrode cells containing undisturbed soil cores. *Soil Sci.*, 123: 137—141.
- [21] Rhoades, J. D., 1979: Inexpensive four-electrode probe for monitoring soil salinity. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 43: 817—818.
- [22] Rhoades, J. D., 1981: Predicting bulk soil conductivity vs. saturation paste extract electrical conductivity calibrations from soil properties. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 45: 42—44.
- [23] Rhoades, J. D. and Corwin, D. L., 1981: Determining soil electrical conductivity-depth relations using an inductive electromagnetic soil conductivity meter. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 45: 255—260.
- [24] Shea, P. F. and Luthin, J. N., 1961: An investigation of the use of the four-electrode probe for measuring soil salinity in situ. *Soil Sci.*, 92: 331—339.
- [25] Shainberg, I., Rhoades, J. D. and Prather, R. L., 1980: Effect of exchangeable sodium percentage, cation exchange capacity, and soil solution concentration on soil electrical conductivity. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 44: 469—477.

STUDIES ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SOILS

VIII. MEASUREMENT OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SOILS IN SITU BY DIRECT-CURRENT FOUR-ELECTRODE METHOD

Sun Huizhen, Wu Jun and Yu Tianren
(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

Summary

A direct-current four-electrode method for the measurement of electrical conductivity of soils in situ was devised. Red copper electrodes and a high voltage (90 V) were used. Measurements were made several minutes after the insertion of electrodes into the soil, and readings were taken 10—20 seconds after the passing of current through the circuit. It was found that electrical conductivity values measured by the proposed method were nearly equal to those measured by alternating-current four-electrode method, with a mean proportional factor of 1.006 for 31 measurements, and had a close relationship with those measured also in situ by conventional two-electrode method. It is shown by the application of this method that, in addition to salinity and the distribution of soluble salts in the profile for salinized soils, electrical conductivity may be used as a comprehensive index of soil fertility of the cultivated layer of acid and even neutral soils as well as base status of the profile, and also reflects the effect of fertilization on the content of soluble ions of soils.