

土壤亲水性的初步研究

邵宗臣 陈家坊

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤的亲水性是土壤胶体的一个重要属性。它不仅与土壤胶体的许多其它重要性质(如胶体的分散、絮固、胶溶、胶凝和老化等)密切相关,而且对土壤的结构特性,水分状况和吸附性能等也有一定的影响。在农业生产上也有其重要的实际意义。

土壤胶体颗粒具有亲水性主要在于它的水合作用。土壤的许多物理与化学性质跟土壤颗粒与水的相互作用有关^[1,16]。因此,土壤的亲水性很早就引起了土壤工作者的重视。自从1899年 Mitscherlich 第一个把湿润热的测定引入土壤学研究^[4]和1901年 Spring 首先进行了粘土的膨胀测定^[4]后,对土壤的吸水、膨胀、湿润热等性质进行了大量的研究。只是近年来这方面工作较少,可能由于指标选择和测定方法等遇到的困难,而处于停滞阶段。

本工作就土壤亲水性的指标选择,测定方法进行了初步探讨,并对部分测定结果进行讨论。

一、土壤亲水性指标的选择

土壤亲水性就是土壤对水的亲合能力。亲水性强表示与水的作用强,能吸收大量水分。在过去的研究中广泛地使用物质的吸水性、湿润热和接触角作为亲水性的指标。湿润热一般用于纯粘土矿物胶体的研究为多。由于土壤的湿润热很小,仅2—30卡/克,温度上升只有百分之几度,再加上测定过程中搅拌、破碎带来的热,仪器热漏失,土壤分散不匀等因素干扰带入的误差较大,所以对土壤不太适用。接触角测定一般适用于疏水性土壤,且较粗放。因此,不少人倾向用测定土壤的吸水性能(如吸水量、吸水速度等)作为衡量土壤亲水性的指标。如有人尝试以土壤吸水膨胀(膨胀体积、膨胀水量、膨胀压等)作为土壤亲水性指标^[5,12,14,15,17]。蒋剑敏和熊毅^[4]曾对土壤膨胀的研究作了详细介绍。

胶体化学中还有使用固体在极性液体(如水)中湿润热与在非极性液体(如苯)中湿润热之比值表示固体表面的亲水性^[1]和以亲水基的亲水性与疏水基的疏水性之比值来表示表面活性剂的亲水性^[3]。这种表示方法是很有启发性的。

为了更确切表示土壤亲水性的意义,我们提出一个表征土壤亲水性大小的新的指标,即土壤亲水性值,以符号 H 表示。土壤亲水性值定义为一定量的土壤所吸持的水的总量(以体积表示)与所吸持的四氯化碳的总量之比:

$$H = \frac{V_{H_2O}}{V_{CCl_4}}$$

我们设想,土壤吸持的水的总量除了充满孔隙外,还表示了土壤中亲水部分的贡献;而土

壤所吸持的四氯化碳总量主要包括了土壤孔隙^[6,17],而且也代表了土壤中疏水部分的贡献。这样土壤亲水性值 H 表示了土壤中亲水部分亲水性与疏水部分疏水性之相对比值。如土壤亲水性值 H 大于1说明土壤亲水;如 H 小于1说明土壤疏水。土壤亲水性值 H 愈大愈亲水, H 值愈小愈疏水。本研究中,我们以土壤亲水性值 H 作为土壤亲水性的主要指标,并辅以吸水量 V_{H_2O} 和膨胀 $S(S = V_{H_2O} - V_{CCl_4})$ ^[17]等来研究土壤的亲水性。

二、土壤亲水性值 H 的测定方法

我们使用相似于 Mattson 的刻度玻管,以称重法来测定土壤所吸持的水及四氯化碳总量,再计算土壤的亲水性值 H 。

(一) 仪器

1. 刻度玻管 割取100毫升滴定管为若干段,每段容积为6毫升。玻管上下两端沿刻度磨平。一端用铜丝扎上一张直径为4.25厘米的滤纸(可用现成的Whatman No1滤纸,直径为4.25厘米,也可以用特制的直径为4.25厘米的钢环刀钻取),作为放置土壤标本的容器。

2. 称量瓶 每个刻度玻管配一个高型称量瓶,供称重用。

3. 贮液装置 可用一结晶皿,里面装入所要吸持的液体,结晶皿中放一块透水石,上面铺一张滤纸。刻度玻管直立在透水石上吸持液体。

(二) 测定步骤

用百分之一天秤,称一定重量(一般5.00—7.00克左右)小于0.50毫米的土壤样品,均匀装入刻度玻管中,以玻管在桌面上自由落下一定次数的方法装到一定体积的刻度(如5毫升)。一个样品的吸水和吸四氯化碳的各个重复测定的土样重量、装管体积要完全一样,则容重、孔隙才能一致。装有土样的刻度玻管连同称瓶一起称重(W_1)。把装有土样的玻管直立在透水石上吸液体(蒸馏水或四氯化碳)。吸液过程在一密闭容器中(如放在空干燥器中)和恒温条件下进行,防止挥发。吸液后过一定时间(如每隔一天)称重一次,从容器中迅速取出玻管放入称瓶中称重,称重在几秒钟内完成,以减少液体(尤其是四氯化碳)挥发。一直称到恒重(W_2)。每个样品必须同时进行多个重复测定,取其平均值。

以同样方法进行空白试验。用没有装土样只有滤纸的短刻度玻管,分别进行吸蒸馏水和四氯化碳的空白试验,同时需进行多个重复。吸液平均量为空白(W_0)。

一般吸水需连续几天,甚至一个星期(如蒙脱石)才达平衡,其与土壤的粘土矿物组成等因素有关。

(三) 计算

土壤吸持液体总量 $W = W_2 - W_1 - W_0$

土壤吸持液体总体积 $V = \frac{W}{D}$ D 为液体比重

$$\text{土壤亲水性值 } H = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{CCl}_4}}$$

这个方法比较简便,同时可测多个样品,而且除了测定亲水性值 H 外,还可以同时计算膨胀值 S 等值。主要缺点在于四氯化碳有毒性。

三、供试样品

我们选用了三种粘土和五种土壤。三种粘土为两种膨润土(分别采自辽宁法库和江苏南京)和一种高岭土(江苏苏州)。五种土壤为黑土(黑龙江虎林)、黄棕壤(江苏江宁,下蜀系黄土)、中性水稻土(江苏无锡)、红壤(江西进贤,第四纪红土)和砖红壤(广东徐闻)。样品均小于 0.50 毫米。

四、结果和讨论

(一) 粘土矿物组成对土壤亲水性的影响

粘土和土壤的亲水性主要与粘土矿物组成有关。膨胀类型的粘土矿物(如蒙脱石)的亲水性要比非膨胀类型的粘土矿物(如高岭石)大得多。伊利石居中。

表 1 为几种粘土和土壤亲水性测定结果。亲水性值 H 和膨胀值 S 有以下趋势:膨润土 $>$ 高岭土;黑土 $>$ 黄棕壤、中性水稻土 $>$ 红壤 $>$ 砖红壤。

表 1 中所列的两种膨润土的吸水和吸四氯化碳的体积都相差较大,主要由于两种膨润土的比重不一样,造成测定时孔隙不一致。这也说明了单以吸水量作为亲水性的指标是有缺陷的。而亲水性值 H 不受其影响。

从吸水情况看(表 2),粘土和土壤的吸水开始很快,随着时间变慢。一天内吸水量均达总吸水量的 90%以上。

吸水平衡时间也主要取决于粘土及土壤的粘土矿物组成,并与亲水性值 H 大小成正比相关。对粘土,高岭土最快,1—2 天就达平衡;而膨润土需 7 天左右。对土壤,砖红壤最快仅 1—2 天,黄棕壤 5—6 天左右,而黑土长达 7 天才平衡。这结果与 Baver 等(1972)^[6]指出的一般粘土需 1—3 天,膨润土需 7 天的结论很为一致。

(二) 用 H_2O_2 去除有机质处理对土壤亲水性的影响

一般认为,土壤腐殖物质因含有大量亲水含氧功能团趋于亲水,土壤用 H_2O_2 去除有机质后亲水性降低^[2,7]。我们用双氧水去除黑土、水稻土和砖红壤的有机质,测定了去除有机质前后的亲水性值,结果见表 3。

黑土去有机质后,有机质含量从 5.73% 减少至 0.36%,亲水性值 H 从 1.24 降低至 1.16。而 Ca 质水稻土和 Ca 质砖红壤去有机质后影响不明显,亲水性值 H 变化不大。

实际上,有机质对土壤亲水性的影响是复杂的。国外文献中也有类似情况^[2]。有机质对土壤亲水性的影响还受有机质的组成、粘粒含量、孔隙特性等许多因素的制约,尤其如果有机质中含有疏水组分,那么情况就更复杂。

表 1 几种粘土和土壤的亲水性

Table 1 Hydrophilicity of some clays and soils

样 品 Sample	地 点 Locality	主要粘土矿物 Main clay mineral	吸水体积 Water holding volume V_{H_2O}	吸 CCl_4 体积 CCl_4 holding volume V_{CCl_4}	膨 胀 Swelling S^*	亲水性值 Hydrophilicity value H
			毫升/克土 ml/g.soil			
膨润土 (1) Bentonite (1)	辽宁法库 Liaoning Faku	蒙脱石 Montmorillonite	0.822	0.622	0.200	1.32
膨润土 (2) Bentonite (2)	江苏南京 Jiangsu Nanjing	蒙脱石 Montmorillonite	0.488	0.363	0.125	1.34
高岭土 Kaolinite	江苏苏州 Jiangsu Suzhou	高岭石 Kaolinite	0.563	0.563	0	1.00
黑 土 Chernozem	黑龙江虎林 Heilongjiang Hulin	蒙脱石、伊利石 Montmorillonite, Illite	0.445	0.360	0.085	1.24
黄棕壤 Yellow brown earth	江苏江宁 Jiangsu Jiangning	伊 利 石 Illite	0.409	0.360	0.049	1.14
中性水稻土 Neutral Paddy soil	江苏无锡 Jiangsu Wuxi	伊 利 石 Illite	0.487	0.442	0.045	1.10
红 壤 Red earth	江西进贤 Jiangxi Jinxian	高岭石 Kaolinite	0.403	0.400	0.003	1.01
砖红壤 Laterite	广东徐闻 Guangdong Xuwen	高岭石、铁铝氧化物 Kaolinite, Fe and Al oxide	0.475	0.498	-0.023	0.95

* $S = V_{H_2O} - V_{CCl_4}$ (根据 Winterkorn & Bayer, 1934) (after Winterkorn & Bayer, 1934)

(三) 去除游离氧化铁处理对土壤亲水性的影响

通常认为, 氧化铁是疏水性的, 含氧化铁高的土壤是疏水性的, 因此去除氧化铁后亲水性应有所增加。用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠溶液, 对钙质砖红壤和钙质水稻土进行去铁处理, 然后均用 $1N$ $CaCl_2$ 溶液淋洗仍处理成钙质土。测定去铁前后亲水性值变化, 结果见表4。钙质砖红壤和钙质水稻土去除游离氧化铁后, 亲水性值 H 变化不大。

氧化铁对土壤亲水性的影响事实上也是较复杂的。许多研究所得出的结论不一, 去

表 2 几种粘土和土壤的吸水情况*

Table 2 Water holding status of some clays and soils

样 品 Sample	吸水体积 (毫升/克土) (Water holding volume (ml/g.soil))						
	一天 1 day	二天 2 days	三天 3 days	四天 4 days	五天 5 days	六天 6 days	七天 7 days
膨润土 (1) Bentonite (1)	0.749 (91.1)	0.778 (94.6)	0.802 (97.6)	0.809 (98.4)	0.816 (99.3)	0.820 (99.8)	0.822 (100)
膨润土 (2) Bentonite (2)	0.460 (94.3)	0.473 (96.9)	0.480 (98.4)	0.482 (98.8)	0.485 (99.4)	0.487 (99.8)	0.488 (100)
高岭土 Kaolinite	0.557 (98.9)	0.563 (100)					
黑土 Chernozem	0.402 (90.3)	0.429 (96.4)	0.431 (96.8)	0.432 (97.0)	0.432 (97.0)	0.442 (99.3)	0.445 (100)
黄棕壤 Yellow brown earth	0.390 (95.4)	0.397 (97.1)	0.402 (98.3)	0.404 (98.8)	0.408 (99.8)	0.409 (100)	
水稻土 Paddy soil	0.457 (93.8)		0.473 (97.1)	0.478 (98.7)	0.483 (99.2)	0.487 (100)	
砖红壤 Laterite	0.471 (99.2)	0.475 (100)					

* () 内数字为占总吸水体积的百分数。

Figures in parenthesis represent percent of holding water in total volume.

表 3 有机质对土壤亲水性的影响

Table 3 Effect of organic matter on the hydrophilicity of soil

样 品 Sample	有机质 (%) Organic matter	V_{H_2O}	V_{CCl_4}	S	H
黑土 Chernozem	5.73	0.445	0.360	0.085	1.24
去有机质后 After H_2O_2 treatment	0.36	0.373	0.320	0.053	1.16
钙质水稻土 Ca-Paddy soil	2.40	0.482	0.470	0.012	1.02
去有机质后 After H_2O_2 treatment	0.39	0.478	0.458	0.020	1.04
钙质砖红壤 Ca-Laterite	1.96	0.574	0.574	0	1.00
去有机质后 After H_2O_2 treatment	0.61	0.521	0.536	-0.015	0.97

铁后亲水性减少、增加和影响不大的情况均有所见^[8,9,13]。

表 4 游离氧化铁对土壤亲水性的影响

Table 4 Effect of free iron oxide on the hydrophilicity of soil

样 品 Sample	游离氧化铁 (Fe ₂ O ₃ %) Free iron oxide	V _{H₂O}	V _{CCl₄}	-S	H
		毫升/克土 ml/g.soil			
钙质砖红壤 Ca-Laterite	10.4	0.574	0.574	0	1.00
去铁处理后 After treatment for Fe removal	0.059	0.670	0.670	0	1.00
钙质水稻土 Ca-Paddy soil	1.43	0.482	0.470	0.012	1.02
去铁处理后 After treatment for Fe removal	0.15	0.624	0.640	-0.016	0.98

表 5 样品颗粒大小对亲水性的影响

Table 5 Effect of particle size on the hydrophilicity of some clays and soils

样 品 Sample	颗粒大小 (mm) Particle size	V _{H₂O}	V _{CCl₄}	S	H
		毫升/克土 ml/g.soil			
膨润土(1) Bentonite(1)	<0.25	0.960	0.748	0.212	1.28
	<0.50	0.822	0.622	0.200	1.32
	<1.00	0.953	0.695	0.258	1.37
高岭土 Kaolinite	<0.25	---*			
	<0.50	0.563	0.563	0	1.00
	<1.00	0.537	0.547	-0.010	0.98
水稻土 Paddy soil	<0.50	0.487	0.442	0.045	1.10
	<1.00	0.428	0.380	0.048	1.13
红壤 Red earth	<0.50	0.403	0.400	0.003	1.01
	<1.00	0.404	0.397	0.007	1.02

* 吸水过程中发生体积收缩。

Shrinkage occurred during water holding.

(四) 土壤样品颗粒大小对土壤亲水性测定的影响

对膨润土、高岭土、中性水稻土和红壤，选用了小于 0.25 毫米，小于 0.50 毫米和小于

1.00 毫米的样品, 分别进行了亲水性测定。结果见表 5。发现除膨润土随着颗粒变大亲水性值稍有增大外, 其余样品影响均不明显。另外, 小于 1.00 毫米的样品颗粒不匀, 孔隙大, 四氯化碳易挥发, 影响结果的重现性。而小于 0.25 毫米的样品较细装不紧, 并且高岭土吸水时发生体积收缩也影响测定。所以, 本研究一律采用小于 0.50 毫米的样品。

参 考 文 献

- [1] 李帕托夫, C. M. (南京大学胶体化学教学小组等译, 1954) 1948: 胶体物理化学(上册)。98—99, 140—143 页, 高等教育出版社。
- [2] 罗戴, A. A. (巴逢辰等译, 1964) 1952: 土壤水。117—119 页, 科学出版社。
- [3] 矾田孝一、藤本武彦(天津市轻工业化学研究所译, 1973) 1967: 表面活性剂。104 页, 轻工业出版社。
- [4] 蒋剑敏、熊毅, 1956: 土壤胶体膨胀的初步研究。土壤学报, 第 4 卷 2 期, 129—142 页。
- [5] Anderson, M. S., 1929: The influence of substituted cations on the properties of soil colloids. *J. Agr. Res.*, 38:565—584.
- [6] Baver, L. D., Gardner, W. H. and Gardner, W. R., 1972: *Soil Physics*. 4th. ed. John. Wiley & Sons, Ins. N. Y. pp., 61—69.
- [7] Chen, Y. and Schnitzer, M., 1978: The surface tension of aqueous solution of soil humic substances. *Soil Sci.*, 125:7—15.
- [8] Deshpande, T. L., Greenland, D. J. and Quirk, J. P., 1964: Role of iron oxide in the bonding of soil particles. *Nature (London)* 201:107—108.
- [9] Deshpande, T. L., Greenland, D. J., and Quirk, J. P., 1964: Changes in soil properties associated with the removal of iron and aluminum oxides. *J. Soil Sci.*, 19:108—122.
- [10] Janert, H., 1934: The application of heat of wetting measurements to soil research problems. *J. Agric. Sci.*, 24:136—150.
- [11] Low, P. F., 1961: Physical chemistry of clay-water interaction. *Advances in Agron.*, 13:269—327.
- [12] Mattson, S., 1927: The influence of the exchangeable bases on the colloidal behavior of soil materials. 1st. Inter. Congr. *Soil Sci.*, 2:185—198.
- [13] Mitchell, B. D., Farmer, V. C. and McHardy, W. J., 1964: Amorphous inorganic material in Soil. *Advances in Agron.*, 16:372—373.
- [14] Sideri, D. T., 1936: Soil swelling I. The swelling of soil in water considered in connection with the problem of soil structure. *Soil Sci.*, 41:135—151.
- [15] Sideri, D. T., 1936: Soil swelling II. Swelling of soil in solution of electrolytes, microscopic and X-ray investigations. *Soil Sci.*, 41:275—288.
- [16] Swartzen-Allen, S. L. and Matijevic, E., 1974: Surface and colloid chemistry of clays. *Chem. Rev.*, 74(3):385—400.
- [17] Winterkorn, H. F. and Baver, L. D., 1934: Sorption of liquids by soil colloids. I. Liquid intake and swelling by soil colloidal materials. *Soil Sci.*, 38:291—298.

A PRIMARY STUDY ON THE SOIL HYDROPHILICITY

Shao Zong-chen and Chen Jia-fang

(Nanjing Institute of Soil Science, Academia Sinica)

Summary

Present paper proposes a new characteristic index—the hydrophilicity value of soil (H) for studying soil hydrophilicity, and introduces its measuring method. H value is defined as a ratio of the volume of water to the volume of CCl_4 , both of which are held by an unit quantity of soils.

The magnitude of the H value was mainly related to the component of clay minerals in soils. The results obtained showed that H value was in following descending order: bentonite > kaolinite; chernozem > yellow brown earth and neutral paddy soil > red earth > laterite. The time needed to attain an equilibrium state of water holding of soils are positively correlated with the magnitude of H value.

Removal of organic matter decreased H value of chernozem, but had no significant influence on H values of Ca-laterite and Ca-paddy soil. Removal of free ferric oxide showed on remarkable effect on Ca-laterite and Ca-paddy soil.